

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ FERNANDO DUTRA FONTES

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO  $\text{LaCrO}_3$  DOPADO  
COM Sr E Mn**

São Cristóvão (SE)

2015

JOSÉ FERNANDO DUTRA FONTES

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO  $\text{LaCrO}_3$   
DOPADO COM Sr E Mn**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva

São Cristóvão (SE)

2015

## RESUMO

Os óxidos com estrutura perovskitas já foram objetos de intensos estudos desde a sua descoberta em 1839 e ainda continuam sendo muito estudados devido a riqueza e diversidade das propriedades físicas presentes nestes materiais, incluindo uma vasta gama de propriedades magnéticas importantes tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Já é conhecido que as propriedades magnéticas destes materiais são muito sensíveis aos efeitos de substituição e dopagem dos elementos químicos de sua estrutura bem como ao método de preparação usado para obtê-lo. Neste trabalho fazemos um estudo detalhado dos efeitos do tratamento térmico nas propriedades estruturais e magnéticas do composto  $\text{LaCrO}_3$  puro e dopado com Sr e Mn.

Os compostos aqui estudados foram obtidos pelo método da combustão. Foi possível através de medidas de DRX identificar picos da fase desejada em algumas amostras logo após a combustão. No entanto, foram realizados tratamentos térmicos a  $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $700^\circ\text{C}/1\text{h}$  e  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$  com o objetivo de eliminar os picos referentes às fases secundárias e avaliar os efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades estruturais e magnéticas.

Através das medidas de magnetização como função da temperatura e do campo magnético podemos verificar que a inclusão do Sr e do Mn induz um aumento da magnetização espontânea a 5K e podem levar a valores positivos da temperatura de Weiss, sugerindo uma mudança de ordenamento antiferromagnético (AFM) presente no composto  $\text{LaCrO}_3$  para um ordenamento ferromagnético (FM). Mostramos ainda uma grande dependência das propriedades magnéticas destes materiais com a temperatura de tratamento térmico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Método da combustão; Perovskita;  $\text{LaCrO}_3$ ;

## ABSTRACT

Oxides with perovskite structure have been objects of intense study since their discovery in 1839 and are still being widely studied due to richness and diversity of physical properties present in these materials, including a wide range of important magnetic properties both from a scientific point of view as technological. It is known that the magnetic properties of these materials are very sensitive to the effects of substitution of chemical doping elements and their structure as well as the preparation method used to obtain it. In this work, we do a detailed study of the effects of heat treatment on structural and magnetic properties of the compound pure and doped  $\text{LaCrO}_3$  with Sr and Mn.

The compounds studied here were obtained by the combustion method. It was possible by XRD measurements to identify peaks of desired phase on some samples after combustion. However, heat treatments were conducted at  $300^\circ\text{C} / 1\text{h}$ ,  $400^\circ\text{C} / 1\text{h}$ ,  $500^\circ\text{C} / 1\text{h}$ ,  $600^\circ\text{C} / 1\text{h}$ ,  $700^\circ\text{C} / 1\text{h}$  and  $800^\circ\text{C} / 1\text{h}$  in order to eliminate the peaks of the secondary phases and to evaluate the effects of heat treatment on structural and magnetic properties.

Through the magnetization as a function of temperature and the magnetic field can be seen that the inclusion of Sr and Mn induces an increase in spontaneous magnetization at 5K and may lead to positive values Weiss temperature, suggesting a shift in antiferromagnetic (AFM) order present in  $\text{LaCrO}_3$  compound to a ferromagnetic order (FM). We also show a large dependence of the magnetic properties of these materials with annealing temperature.

**KEYWORDS:** Method of combustion; perovskite;  $\text{LaCrO}_3$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Publicações nos últimos 25 anos sobre perovskita. ....	2
Figura 2: Estrutura ideal da perovskita. ....	5
Figura 3: Modelo da estrutura cristalina do $\text{LaCrO}_3$ apresentando estrutura ortorrômbica ( $Pbnm$ )[28]. ....	7
Figura 4: Modelo da estrutura cristalina do $\text{LaMnO}_3$ com simetria ortorrômbica ( $Pnma$ ) em (a) e romboédrica ( $R-3c$ ) em (b) [28]. ....	8
Figura 5: As curvas acima demonstram o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o material diamagnético [35]. ....	9
Figura 6: Momentos magnéticos na região paramagnética e na ausência de campo aplicado. ..	9
Figura 7: Magnetização em função do campo aplicado e da temperatura para um material paramagnético. ....	11
Figura 8: Ordenamento dos momentos magnéticos para um material ferromagnético [37] ....	12
<b>Figura 9:</b> Comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade para um material ferromagnético [35]. ....	13
Figura 10: Histerese magnética de um material ferromagnético [36]. ....	13
Figura 11: Inverso da susceptibilidade e da magnetização em função da temperatura e do campo em um material antiferromagnético [17]. ....	14
Figura 12: : Ordenamento dos momentos magnéticos nos materiais antiferromagnético [37]. ....	15
Figura 13: Ordenamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético .....	15
Figura 14: Comportamento do inverso da susceptibilidade e da magnetização em um ferrimagnético [35]. ....	16
Figura 15: Comportamento do inverso da susceptibilidade versus temperatura para diferentes tipos de ordenamentos magnéticos [1]. ....	16
Figura 16: Interação superexchange .....	17
Figura 17.....	18
Figura 18.....	19
Figura 19: Fluxograma da preparação das amostras. ....	21
Figura 20: Difrátômetro com geometria Bragg-Bretano .....	22
Figura 21: Interferência entre raios a nível planar.....	23

Figura 22: : Ilustração do squid .....	24
Figura 23: DRX padrão do $\text{LaCrO}_3$ .....	25
Figura 24: DRX da amostra pós combustão.....	26
Figura 25: DRX da amostra $\text{LaCrO}_3$ .....	27
Figura 26: DRX da material pós-combustão e tratada termicamente a diferentes temperaturas das amostras (a) $\text{LaCr}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ , (b) $\text{LaCr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ e (c) $\text{LaCr}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$ .....	28
Figura 27: DRX da amostra $\text{LaCr}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ . ....	29
Figura 28: Curva da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ puro. ....	30
Figura 29: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 1% de Mn. ....	31
Figura 30: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 5% de Mn. ....	31
Figura 31: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 10% de Mn. ....	32
Figura 32: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 50% de Mn. ....	33
Figura 33: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto dopado com 50% de Mn, com tratamento térmico de $800^\circ\text{C}$ . ....	34
Figura 34: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K. ....	36
Figura 35: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K, com dopagem de 1% de Mn. ....	37
Figura 36: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K, com dopagem de 5% de Mn. ....	38
Figura 37: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K, com dopagem de 10% de Mn. ....	39
Figura 38: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K, com dopagem de 50% de Mn. ....	40
Figura 39: DRX da amostra $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CrO}_3$ .....	41
Figura 40: DRX da amostra $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ .....	42
Figura 41: DRX da amostra $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ . ....	42
Figura 42: DRX da amostra $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$ .....	43

Figura 43: DRX da amostra $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ .....	43
Figura 44: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 10% de Sr. ....	44
Figura 45: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 1% de Mn e 10% de Sr. ....	45
Figura 46: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 5% de Mn e 10% de Sr. ....	45
Figura 47: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 10% de Mn e 10% de Sr. ....	46
Figura 48: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 50% de Mn e 10% de Sr. ....	47
Figura 49: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ dopado com 5% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a $500^\circ\text{C}$ . ....	47
Figura 50: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 50% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a $300^\circ\text{C}$ . ....	48
Figura 51: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 50% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a $500^\circ\text{C}$ . ....	48
Figura 52: Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{LaCrO}_3$ puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 50% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a $800^\circ\text{C}$ . ....	49
Figura 53: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K com dopagem de 10% de Sr. ....	50
Figura 54: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K com dopagem de 1% de Mn e 10% de Sr. ....	51
Figura 55: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K com dopagem de 5% de Mn e 10% de Sr. ....	52
Figura 56: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K com dopagem de 10% de Mn e 10% de Sr. ....	53
Figura 57: Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto $\text{LaCrO}_3$ em 5K com dopagem de 50% de Mn e 10% de Sr. ....	54

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Cálculo do momento efetivo e teórico e da temperatura de Weiss para os compotos tratados termicamente a 300°C, 500°C e 800°C com diferentes dopagens no sítio do Cr.

**Tabela 2:** Cálculo do momento efetivo e teórico e da temperatura de Weiss para os compotos tratados termicamente a 300°C, 500°C e 800°C com diferentes dopagens no sítio do Cr e do La



## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>II</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	1
1.2 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO .....	3
1.3 OBJETIVO.....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 ESTRUTURA PEROVSKITA .....	5
2.2 ÓXIDOS PEROVSKITAS.....	6
2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS .....	8
2.4 DIAMAGNETISMO.....	8
2.5 PARAMAGNETISMO .....	9
2.6 FERROMAGNETISMO .....	11
2.7 ANTIFERROMAGNETISMO .....	14
2.8 FERRIMAGNETISMO .....	15
2.9 INTERAÇÕES DE TROCA .....	16
2.9.1 Interação de Troca Direta – Direct Exchange .....	16
2.9.2 Interação de super Troca – Superexchange .....	17
2.9.3 Interação de dupla troca - Double Exchange.....	18
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>20</b>
3.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	20
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	22
3.3 MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	24
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>25</b>
4.1 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .....	25
4.1.1 Medidas de DRX .....	25
4.1.2 Medidas magnéticas .....	30
4.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .....	40
4.2.1 Medidas de DRX .....	40
4.2.2 Medidas Magnéticas .....	44

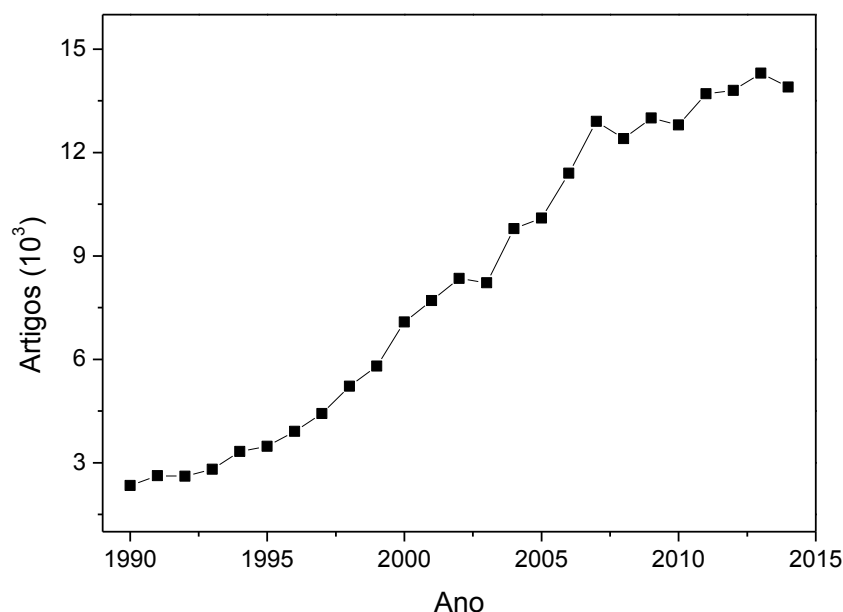
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O mundo passou e vem passando por grandes transformações tecnológicas ao longo do tempo, buscando proporcionar melhor qualidade de vida e conforto a sociedade. Após as descobertas revolucionárias realizadas no início do século XX, o homem vive hoje um momento histórico e importante no que diz respeito as aplicações tecnológicas, a cada dia que passa a sociedade usa a ciência com mais dinamismo e a seu favor. Os fenômenos magnéticos são bastante utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias, desde sistema de fornecimento e geração de energia (hidrelétricas, entre outros), a sistemas de conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis), eletrônicos e de telecomunicações, transdutores, sensoriamento, prospecção geológica, informática, automação industrial até a medicina e a engenharia biomédica [1]. Os materiais magnéticos ainda se mostram promissores para o desenvolvimento de novas tecnologias como a spintrônica, onde além do movimento das cargas elétricas os spins dos elétrons serão levados em conta [2].

Nas últimas décadas pode-se verificar um crescimento acentuado nos estudos de óxidos com estruturas perovskitas, constituindo um campo de grande interesse do ponto de vista teórico, experimental bem como para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Apesar de nos últimos anos 5 anos não apresentar um crescimento significativo como é mostrado na Figura 1, mas ainda assim o número de publicações é excelente e a tendência é que melhore, pois essa área é bastante promissora.



**Figura 1: Publicações nos últimos 25 anos sobre perovskita [41].**

Dentre as diversas propriedades presentes nos óxidos com estrutura perovskita, a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo tem sido amplamente exploradas nos últimos anos nestes compostos [3,4,5]. Apesar de relatos iniciais apontarem que poucos materiais naturais ou preparados em laboratórios apresentariam propriedades ferroelétricas e magnéticas simultaneamente devidos a não compatibilidade das características eletrônicas [6], muitos materiais preparados em laboratório têm mostrado a coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo [7,8,9,10]. Isto se dar principalmente pelos diferentes mecanismos possíveis para se produzir ferroeletricidade nos materiais [11]. Muito dos materiais onde tem sido verificado propriedades multiferróicas tem estrutura do tipo perovskita, sendo assim os estudos da substituição e dopagem dos elementos químicos deste composto pode favorecer a um melhor entendimento sobre a origem da multiferroicidade e proporcionar a obtenção de materiais multiferróicos com melhores propriedades.

Dentre os compostos com estrutura perovskita o  $\text{LaMnO}_3$  foi o composto onde as propriedades magnéticas foram intensamente investigadas nas últimas décadas [12], estes estudos mostram que o antiferromagnetismo presente no composto  $\text{LaMnO}_3$  dar lugar a um ferromagnetismo quando induzimos uma mistura de valência do Mn ( $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ) [13], esta mistura de valência pode ser induzida por meio da dopagem do La por metais alcalinos terrosos como Sr, Ca e Ba [14], por meio de uma auto-dopagem do La [15] ou do Mn [14,15] ou ainda por induzir um excesso de oxigênio nesta estrutura [16]. Associada ao ferromagnetismo no  $\text{LaMnO}_3$  dopado com alcalino terroso temos

também de uma transição metal-isolante [17]. O mecanismo de ordenamento magnético neste material é associado as interações de dupla troca entre o  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  [2, 4, 5].

Também tem sido verificado um comportamento ferromagnético nas perovskitas duplas de lantânio e manganês onde o manganês é parcialmente substituído por Co, Ni ou Cr [3,18,19]. No caso dos compostos dopados com Co e Ni foi verificado a existência de duas diferentes estruturas cristalinas com diferentes propriedades elétricas e magnéticas que são atribuídas a ordem ou a desordem catiônica dos íons (Mn, Co) ou (Mn, Ni) no sítio B da perovskita e aos diferentes estados de valência destes íons em cada uma destas estruturas [19,20]. No entanto, nenhuma informação sobre ordem e desordem catiônica ou mistura de valência tem sido relatado para a manganita de lantânio meio dopada com Cr.

Neste presente trabalho foi feito um estudo sistemático da dopagem e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e magnéticas de óxido tipo perovskita com fórmula química  $LaCrO_3$  puro e dopado com Sr e Mn preparados pelo método da combustão. Nos capítulos seguintes será tratado com maior enfoque nessas estruturas, além da difração de raios X, medidas de magnetização.

## 1.2 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

Essa dissertação foi organizada em 5 capítulos. Capítulo 1 trata da introdução desse trabalho dos objetivos e de uma breve descrição do material estudado. Capítulo 2 trata de uma revisão bibliográfica do material em estudo. Capítulo 3 trata dos métodos e técnicas de preparação das amostras. Capítulo 4 relata os resultados e discussões. Capítulo 5 traz as conclusões do presente trabalho.

## 1.3 OBJETIVO

### Objetivos gerais

Este trabalho tem como principal objetivo estudar os efeitos da dopagem e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e magnéticas do composto  $LaCrO_3$ .

### Objetivos específicos

- Desenvolver rota para obtenção do composto  $\text{LaCrO}_3$  puro e dopado com Sr e Mn pelo método da combustão.
- Avaliar os efeitos da dopagem e dos tratamentos térmicos nas propriedades estruturais.
- Avaliar os efeitos da dopagem e dos tratamentos térmicos nas propriedades magnéticas do  $\text{LaCrO}_3$ .
- Avaliar os efeitos das dopagens na temperatura de transição magnética e a sua magnetização espontânea.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESTRUTURA PEROVSKITA

A perovskita é um mineral com composição química  $\text{CaTiO}_3$  (Titanato de Cálcio) que foi descoberto em 1839 na Rússia pelo geólogo G. Rose. Seu nome foi dado em homenagem ao mineralogista russo C. L. A. von Perovskite. A família das estruturas perovskita começou a ganhar bastante notoriedade na comunidade científica. O interesse no estudo dessas estruturas se dá pelas suas propriedades físicas e químicas, além da sua possível aplicação tecnológica.

Os compostos com estrutura tipo perovskitas possuem fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , onde A usualmente é um metal alcalino terroso ou um lantanídeo e B um metal de transição. A estrutura perovskita se destaca perante a outras classes de materiais por conseguir acomodar mais de 90% dos elementos da tabela periódica em sua estrutura, isto confere a esta classe de materiais uma grande quantidade de fenômenos físicos de grande interesse tecnológico e também para o desenvolvimento de conceitos chave na física da matéria condensada.

A estrutura perovskita ideal (ver Figura 2) tem simetria cúbica, porém as distorções nestes materiais induzidas pelos diferentes raios iônicos dos íons que podem ocupar os sítios A e B desta estrutura levam a mudanças na simetria, podendo portanto ser encontrado com estrutura romboédrica, monoclínica, ortorrômbica e tetragonal. Esta mudança de simetria tem papel fundamental nas propriedades final desse óxido.

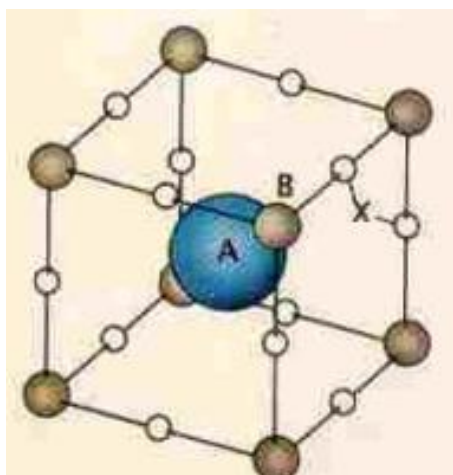


Figura 2: Estrutura ideal da perovskita.

Em 1926, V. M. Goldschmidt [21] propôs um fator de tolerância dado pela equação (1) capaz de descrever a estabilidade da estrutura tipo perovskita.

$$t = \frac{Ra + Ro}{\sqrt{2} \cdot (Rb + Ro)} \quad (1)$$

Onde Ra, Rb e Ro são os raios iônicos dos elementos A, B e do oxigênio. O fator de estrutura tem uma relação direta com a simetria do composto de forma que para um fator de tolerância  $t > 0$  temos uma estrutura hexagonal (*i.e.* BaNiO<sub>3</sub>), para  $0.90 < t < 1.00$  temos uma estrutura cúbica (*i.e.* SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>), para  $0.71 < t < 0.90$  temos uma estrutura ortorrômbica (*i.e.* LaCrO<sub>3</sub>, GdFeO<sub>3</sub> e CaTiO<sub>3</sub>), para  $t < 0.71$  podemos obter uma simetria trigonal (*i.e.* FeTiO<sub>3</sub>). Para o cálculo do valor de t é considerado os íons como esfera rígidas, onde o comprimento da ligação entre dois íons é dado pela soma dos dois raios iônico.

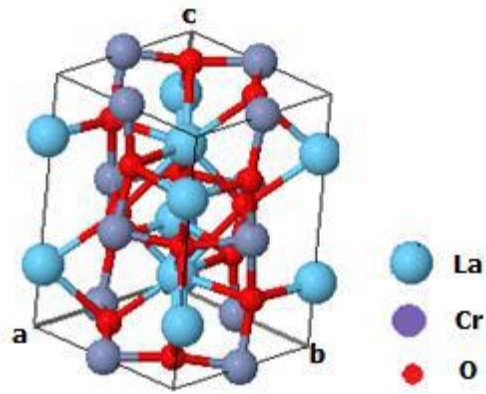
A primeira propriedade útil descoberta em uma perovskita foi a constante dielétrica na estrutura BaTiO<sub>3</sub> [22].

## 2.2 ÓXIDOS PEROVSKITAS

Os óxidos com estrutura perovskita apresentam propriedades físicas de grande importância seja para o entendimento de conceitos fundamentais na física da matéria condensada ou para aplicações tecnológicas. Dentre as propriedades presentes nestes óxidos destacamos a presença de supercondutividade, a colossal magnetorresistência a temperaturas acima da temperatura ambiente [23,24], transição metal-isolante, propriedades multiferróicas [25] além de uma vasta gama de propriedades elétricas. Todas estas propriedades são sensíveis aos métodos de preparação, ao tipo e nível da dopagem.

Os compostos La(Cr,Mn)O<sub>3</sub> têm sido estudados desde 1956 [26]. As propriedades estruturais, elétricas e magnéticas destes sistemas dependem profundamente do teor de Cr e Mn [27], até agora, não há uma clara compreensão de como estas propriedades estão ligadas.

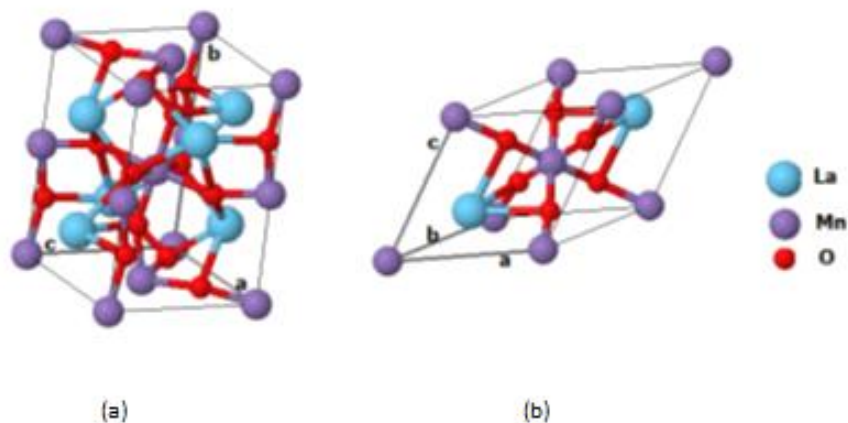




**Figura 3:** Modelo da estrutura cristalina do  $\text{LaCrO}_3$  apresentando estrutura ortorrômbica ( $Pbnm$ )[28].

Com relação as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas temos que o  $\text{LaCrO}_3$  apresenta uma estrutura ortorrômbica ver Figura 3 [29,30,31], se comporta como um semicondutor tipo p podendo ser descrito facilmente pelo modelo simples de bandas de energia e apresenta um ordenamento antiferromagnético em temperaturas inferiores a 290 K [32]. O  $\text{LaCrO}_3$  tem sido muito estudado para uso como interconectores em células combustíveis de óxidos sólidos devido a condutividade mista presente nestes materiais [33].

O  $\text{LaCrO}_3$  e o  $\text{LaMnO}_3$  têm uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente que dar lugar a uma estrutura romboédrica em temperaturas elevadas, que giram em torno de  $1000^\circ\text{C}$  [22,33]. A substituição parcial do Cr por Mn na estrutura também pode levar a mudanças na estrutura de ortorrômbica para romboédrica [7].



**Figura 4:** Modelo da estrutura cristalina do LaMnO<sub>3</sub> com simetria ortorrômbica (*Pnma*) em (a) e romboédrica (*R-3c*) em (b) [28].

## 2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

As propriedades magnéticas dos materiais devem-se inteiramente aos elétrons dos átomos, que apresenta um momento magnético intrínseco devido ao seu spin além do momento magnético orbital atribuído ao seu movimento. O núcleo apresenta um pequeno momento magnético, que quando comparado ao do elétron se torna insignificante. Sendo assim o momento magnético do núcleo não tem muita influência nas propriedades magnéticas dos materiais.

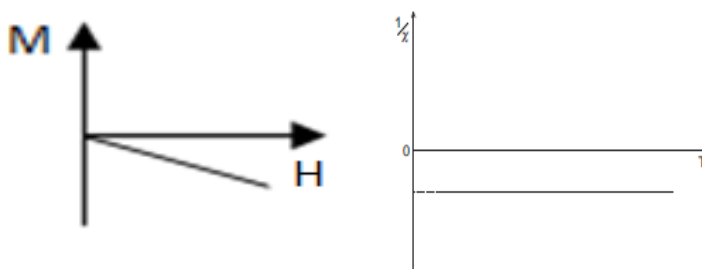
Uma análise detalhada das propriedades magnéticas dos materiais geralmente envolve o estudo das curvas de magnetização como função da temperatura e do campo magnético. As fases magnéticas classificam-se de acordo com a origem microscópica de sua magnetização e de suas interações internas.

## 2.4 DIAMAGNETISMO

O diamagnetismo é caracterizado por um valor pequeno e negativo da susceptibilidade magnética ( $\chi < 0$ ) e independente da temperatura, conforme Figura 5. O campo de magnetização opõe-se ao campo aplicado segundo a lei de Lenz-Faraday e este desaparece quando se retira o campo aplicado [34]. Geralmente este comportamento é observado em sólidos que possuem as camadas eletrônicas totalmente

preenchidas, pois os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de tal forma que se cancelam, e o átomo como um todo não possui momento magnético.

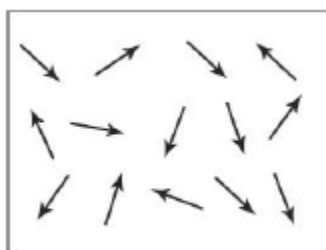
Todo material apresenta diamagnetismo, pois o mesmo resulta do efeito de um campo variável sobre os elétrons. A origem deste diamagnetismo reside na variação do momento angular orbital dos elétrons, induzida pela variação do campo externo.



**Figura 5:** As curvas acima demonstram o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o material diamagnético [35].

## 2.5 PARAMAGNETISMO

Possuem momento magnético, no entanto não há interação entre os momentos magnéticos, a susceptibilidade magnética é positiva, porém pequena ( $\chi > 0$ ), tendo forte dependência com a temperatura. Um típico arranjo de spins na fase paramagnética sem campo aplicado pode ser observada na Figura 6:



**Figura 6:** Momentos magnéticos na região paramagnética e na ausência de campo aplicado.

A ocorrência do paramagnetismo se dá principalmente nos metais de elementos não magnéticos, como nos alcalinos - terrosos por exemplo no sódio e magnésio, e em isolantes com elementos do grupo do ferro, terras raras e actínídeos, além dos metais

[36]. Existem dois tipos de teoria paramagnética: a clássica de Langevin, e a quântica de Van Vleck (em isolantes) e Pauli (em metais).

Segundo a teoria clássica de Langevin os momentos idênticos que não interagem entre si apontam em qualquer direção. Havendo também uma competição entre os momentos com a agitação térmica.

A teoria paramagnética em metais e isolantes é explicada pela regra de Hund, que descreve o estado fundamental dos íons com camadas parcialmente preenchidas. A mesma obedece a lei de Curie [37,38], equação 2, onde a susceptibilidade magnética varia com o inverso da temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2)$$

temos que  $\chi$  é a susceptibilidade magnética,  $C$  a constante de Curie dada pela equação (3) e  $T$  a temperatura

O valor de  $C$  é dado por:

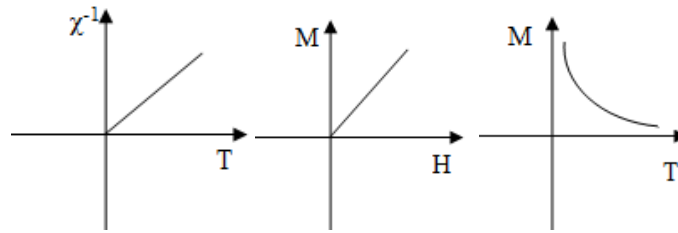
$$C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (3)$$

Na equação 3,  $N$  representa o número de Avogrado,  $p$  é o momento magnético efetivo, dado pela equação 4  $\mu_B$  magnéton de Bohr e  $k_B$  constante de Boltzmann.

$$p = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (4)$$

Em materiais isolantes, o paramagnetismo de Van Vleck existe devido à mistura do estado fundamental com  $J=0$  com níveis excitados pelo campo cristalino próximo ao estado fundamental. Geralmente este tipo de comportamento é independente da temperatura.

A Figura 7 mostra um comportamento linear existente entre o inverso da susceptibilidade magnética versus a temperatura. Para um material paramagnético ideal, assim como o comportamento da magnetização em função do campo e da temperatura.



**Figura 7:** Magnetização em função do campo aplicado e da temperatura para um material paramagnético.

Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória pela agitação térmica, provocando uma diminuição na susceptibilidade magnética.

Na presença do campo magnético os dipolos se alinham. Assim se aplicarmos um campo externo, uma pequena magnetização é observada. Quando o campo magnético é removido, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolo magnético tenham novamente direções aleatórias devido as forças magnéticas serem muito fracas para manter os mesmos alinhados.

## 2.6 FERROMAGNETISMO

Materiais caracterizados ferromagnéticos apresentam uma magnetização espontânea que persisti mesmo quando não existe um campo magnético aplicado a esse material. A primeira explicação acerca do ferromagnetismo foi formulada em 1907 por Pierre Weiss. Propondo que o campo efetivo que atua em cada átomo explica-se pelo fato da interação com os momentos de dipolo magnético dos outros átomos, sendo assim proporcional a magnetização. E este campo acaba interagindo com os momentos magnéticos de forma autoconsistente. Sendo  $H_m$  proporcional a magnetização e escrito na forma [1]:

$$H_m = \gamma M \quad (5)$$

O termo  $\gamma$  é chamado de constante do campo molecular. Logo o campo magnético total sentido pelos momentos é dado por:

$$H_t = H + H_m \quad (6)$$

$$M = \frac{C}{T - \Theta_c} H \quad (7)$$

Sendo a magnetização dada por :

$$M = xH \quad (8)$$

Substituindo a equação 8 na 9 teremos que:

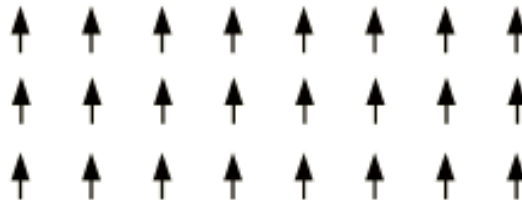
$$M = \frac{C}{T} (H + \gamma M) \quad (9)$$

$$x = \frac{C}{(T - \gamma C)} \quad (10)$$

Podemos reescrever a equação acima de uma forma mais conhecida, assim a representaremos na forma da equação 11:

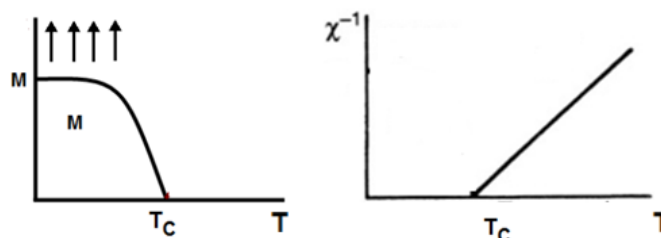
$$x = \frac{C}{(T - \Theta_p)} \quad (11)$$

A equação 11 é conhecida como lei de Curie – Weiss  $\Theta_p$  é chamada de temperatura de Curie – Weiss. Cabe ressaltar que a temperatura  $\Theta_p$  para materiais ferromagnéticos coincide com a temperatura de transição de fase ferromagnética – paramagnética. Também conhecida como temperatura crítica de Curie.



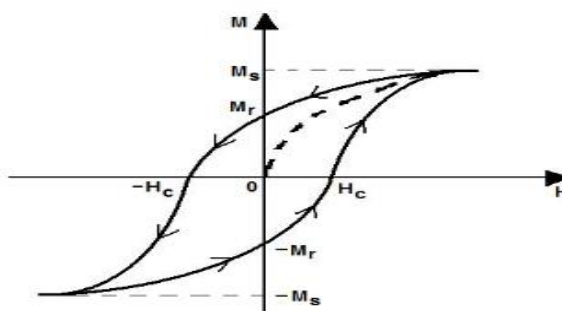
**Figura 8: Ordenamento dos momentos magnéticos para um material ferromagnético [37]**

A partir do momento que um material é submetido a uma determinada temperatura  $T_C$  (temperatura de Curie), sua magnetização espontânea diferente de zero deixa de existir e passa a ter um comportamento paramagnético desordenado conforme a Figura 9. Passará de uma fase de transição ferromagnética para uma fase paramagnética.



**Figura 9:** Comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade para um material ferromagnético [35].

A curva de magnetização não depende somente do material, mas do tratamento (térmico ou magnético) a que este foi submetido, ou seja, de toda sua história anterior. Em virtude disso aponta-se que os materiais ferromagnéticos possuem uma função memória  $\chi(H)$ .



**Figura 10:** Histerese magnética de um material ferromagnético [36].

De acordo com a Figura 10, quando aplica-se um campo no material inicialmente desmagnetizado, este seguirá a curva pontilhada até que se estabeleça um patamar constante chamado de magnetização de saturação ( $M_s$ ), sabendo-se que a magnetização é proporcional ao campo, com o aumento do campo magnético os momentos tendem a um alinhamento estabelecendo uma magnetização de saturação  $M_s$ . Com a diminuição do campo magnético a partir do valor da magnetização de saturação,  $M$  decresce lentamente seguindo o sentido dado pela seta até atingir um valor da magnetização para um campo nulo chamado de magnetização remanente ( $M_r$ ). Para que

ocorra a anulação da magnetização remanente faz-se necessário a aplicação de um campo na direção contrária a  $M_r$ , nesse caso será o campo coercitivo  $H_c$ , para este ponto a magnetização será nula, a partir do momento que se continua aplicando o campo na direção contrária, ocorrerá uma magnetização de saturação negativa  $-M_s$ . E se continuarmos a variar o módulo do campo chegaremos novamente a uma região de saturação e repetindo o ciclo no sentido inverso obtemos uma curva fechada como mostrado na Figura 10 é o chamado ciclo de histerese.

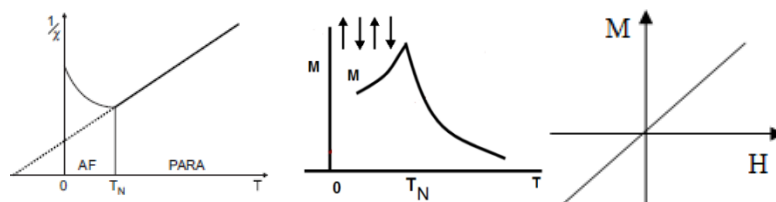
## 2.7 ANTIFERROMAGNETISMO

Os materiais antiferromagnéticos apresentam uma pequena susceptibilidade positiva em todas as temperaturas, porém sua sensibilidade varia de forma peculiar com relação a temperatura, a teoria do antiferromagnetismo foi desenvolvida principalmente por Néel em uma série de documentos, a partir de 1932 em que ele aplicou a teoria de Weiss de campo molecular para o problema [1].

A susceptibilidade magnética para materiais antiferromagnéticos é escrita da seguinte forma:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta_p}; \Theta_p < 0 \quad (12)$$

Existe uma temperatura de transição de fase antiferromagnética – paramagnética chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), na qual abaixo desta temperatura os momentos magnéticos apresentam orientações antiparalelas, desse modo a susceptibilidade atingirá o valor máximo em  $T=T_N$  como será mostrado na Figura 11:

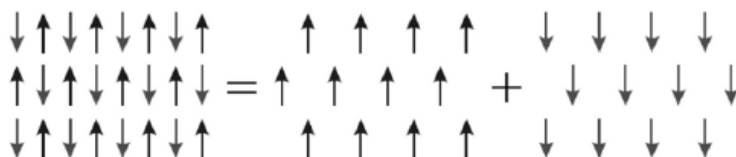


**Figura 11: Inverso da susceptibilidade e da magnetização em função da temperatura e do campo em um material antiferromagnético [17].**

O comportamento da magnetização em função do campo ( $M(H)$ ) para materiais antiferromagnéticos é similar ao de um material paramagnético, porém as origens para um antiferromagneto são bem diferentes, já que apresentam um estado ordenado



enquanto que os materiais paramagnéticos apresentam um estado desordenado. No caso do antiferromagnetismo os momentos magnéticos estão alinhados em uma configuração alternada, como mostra a Figura 12.

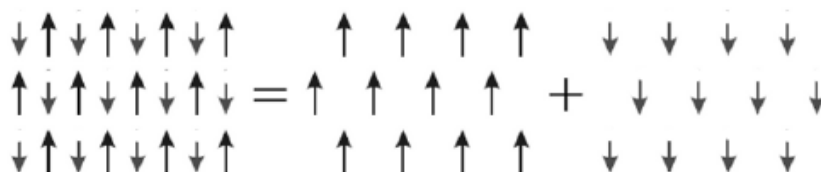


**Figura 12: : Ordenamento dos momentos magnéticos nos materiais antiferromagnético [37].**

Os materiais antiferromagnéticos apresentam anisotropia das propriedades magnéticas, em que a magnetização responde de diversas maneiras em uma dada direção que em outra quando submetida a um campo magnético.

## 2.8 FERRIMAGNETISMO

É um tipo de ordenamento magnético semelhante ao antiferromagnetismo, pois é constituído por duas subredes com momentos alinhados de forma antiparalela, porém neste tipo de ordenamento a momento magnético resultante não é nulo, pois as duas sub redes apesar de possuírem momentos magnéticos em igual quantidade e alinhados de forma antiparalela, eles possuem magnitudes diferentes como pode ser observado na Figura 13. Porém as subredes se comportam de forma diferente para cada temperatura, uma subrede pode dominar a outra em baixas temperaturas, enquanto a outra subrede pode dominar a outra em altas temperaturas. Porém em uma dada temperatura temos que as duas subredes podem ter a mesma intensidade, fazendo com que a magnetização resultante seja nula.



**Figura 13: Ordenamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético**

Um outro fato importante desta classe de materiais é que eles apresentam uma histerese magnética semelhante a dos ferromagnéticos. Assim como o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, como pode ser observado na Figura 14:

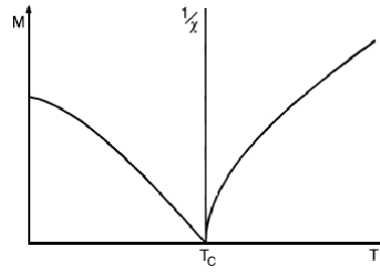


Figura 14: Comportamento do inverso da susceptibilidade e da magnetização em um ferrimagnético [35].

De acordo com o tipo de ordenamento magnético do material podemos comparar o comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura como pode ser observado na Figura 15:

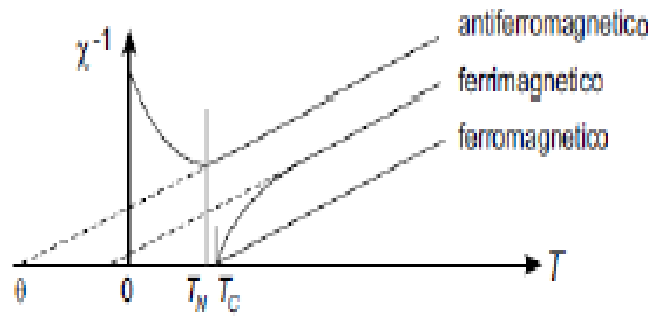


Figura 15: Comportamento do inverso da susceptibilidade versus temperatura para diferentes tipos de ordenamentos magnéticos [1].

## 2.9 INTERAÇÕES DE TROCA

A interação de troca tem origem no termo quântico de troca da interação de Coulomb entre os elétrons dos íons vizinhos e do princípio de exclusão de Pauli.

### 2.9.1 Interação de Troca Direta – Direct Exchange

Esta pode ser definida como sendo uma interação entre os spins localizados no mesmo íon, ou entre os momentos magnéticos de outros íons. De modo geral a interação de troca pode ser descrita segundo o Hamiltoniano de Heisenberg, conforme equação 13:

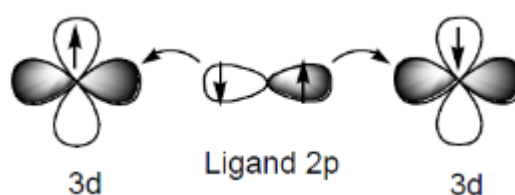
$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (13)$$

Onde  $J_{ij}$  representa a integral de troca, ou também chamada de constante de troca que representa a interação entre os momentos nos sítios vizinhos  $S_i \cdot S_j$ ,  $S_i$  é o momento magnético do íon  $i$  e  $S_j$  o momento magnético do íon  $j$ .

Essa interação pode assumir um caráter ferromagnético ou antiferromagnético. Esta será antiferromagnética quando  $J_{ij}$  for negativo, pois neste caso os spins dos eletros pertencem ao mesmo íon. E será ferromagnética quando os  $J_{ij}$  for positivo, ou seja, quando os spins dos elétrons pertencerem a íons diferentes.

### 2.9.2 Interação de super Troca – Superexchange

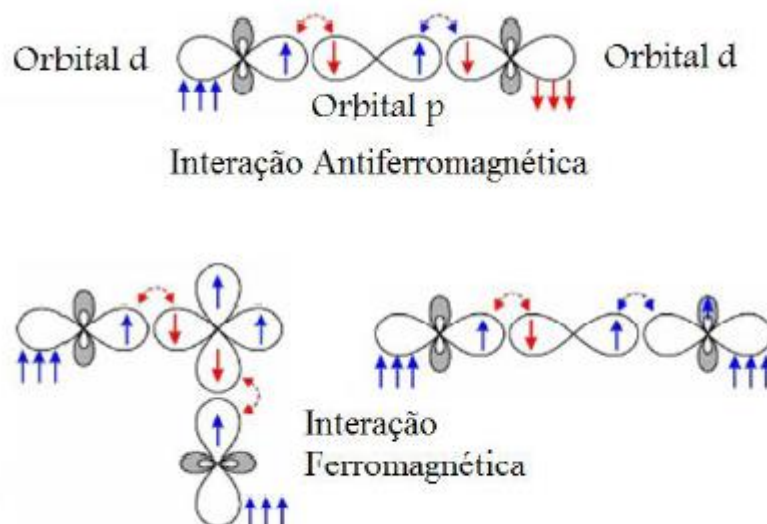
Trata-se de uma interação de longo alcance, assim esta pode ser definida como uma interação de troca indireta entre dois íons magnéticos mediada por um ânion (íon não magnético) [38]. Esta interação pode ser esquematizada pela Figura 16, onde temos dois íons magnéticos representados pelo orbital  $d$  e um íon não magnético representado pelo orbital  $p$ .



**Figura 16: Interação superexchange**

As interações de supertroca possibilitam diversas formas de se arranjar os spins na rede de forma que exista um alinhamento antiferromagnético, ou mesmo um alinhamento ferromagnético. A maneira como os spins irão se arranjar na rede depende das regras de Goodenough – Kanamori – Anderson, ou seja, de relações de simetria, da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos e do ângulo de ligação entre os orbitais semi preenchidos.

A Figura 16 mostra a dependência do ângulo de ligação e da ocupação eletrônica na interação de superexchange entre os elétrons do orbital  $d$  do íon metálico intermediados pelo orbital  $p$ , mostrando que o acoplamento pode assumir um caráter antiferromagnético ou ferromagnético.



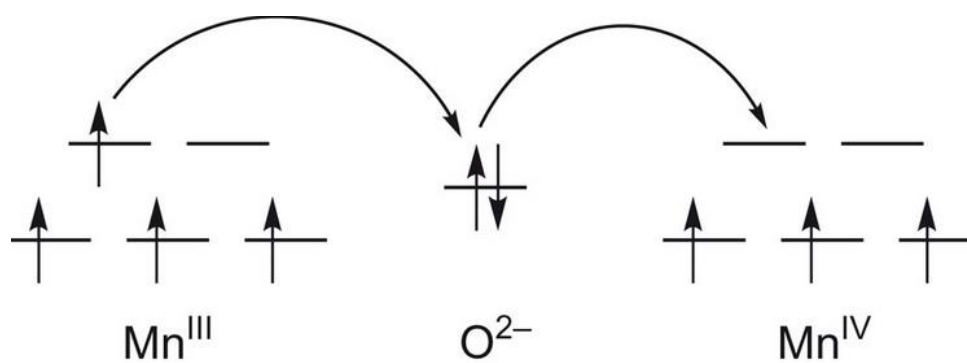
**Figura 17**

De acordo com a Figura 17, temos que se o ângulo de ligação entre os orbitais semi - preenchidos for de  $180^\circ$  é energeticamente favorável que os spins se acoplem de forma antiferromagnética. Porém se os orbitais semi - preenchidos se ligarem formando um ângulo de  $90^\circ$ , o acoplamento se torna favorável energeticamente é o ferromagnético. Assim segundo Goodenough – Kanamori – Anderson temos:

- a- A interação entre os orbitais semi preenchidos formando um ângulo de  $180^\circ$  é relativamente forte e antiferromagnética.
- b- A interação entre os orbitais semi preenchidos formando um ângulo de  $90^\circ$  é relativamente fraca e ferromagnética.
- c- Quando a interação de troca é devida a superposição de orbitais ocupados e vazios a interação é ferromagnética.

### 2.9.3 Interação de dupla troca - Double Exchange

Essa interação é sempre ferromagnética e neste caso o íon magnético apresenta valência mista. Nesse processo ocorre a transferência de um elétron de um íon metálico ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) para outro não metálico ( $\text{O}^{2-}$ ) e, ao mesmo tempo um elétron do íon não metálico ( $\text{O}^{2-}$ ) se transfere para o outro íon metálico ( $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) como pode ser observado na Figura 18.



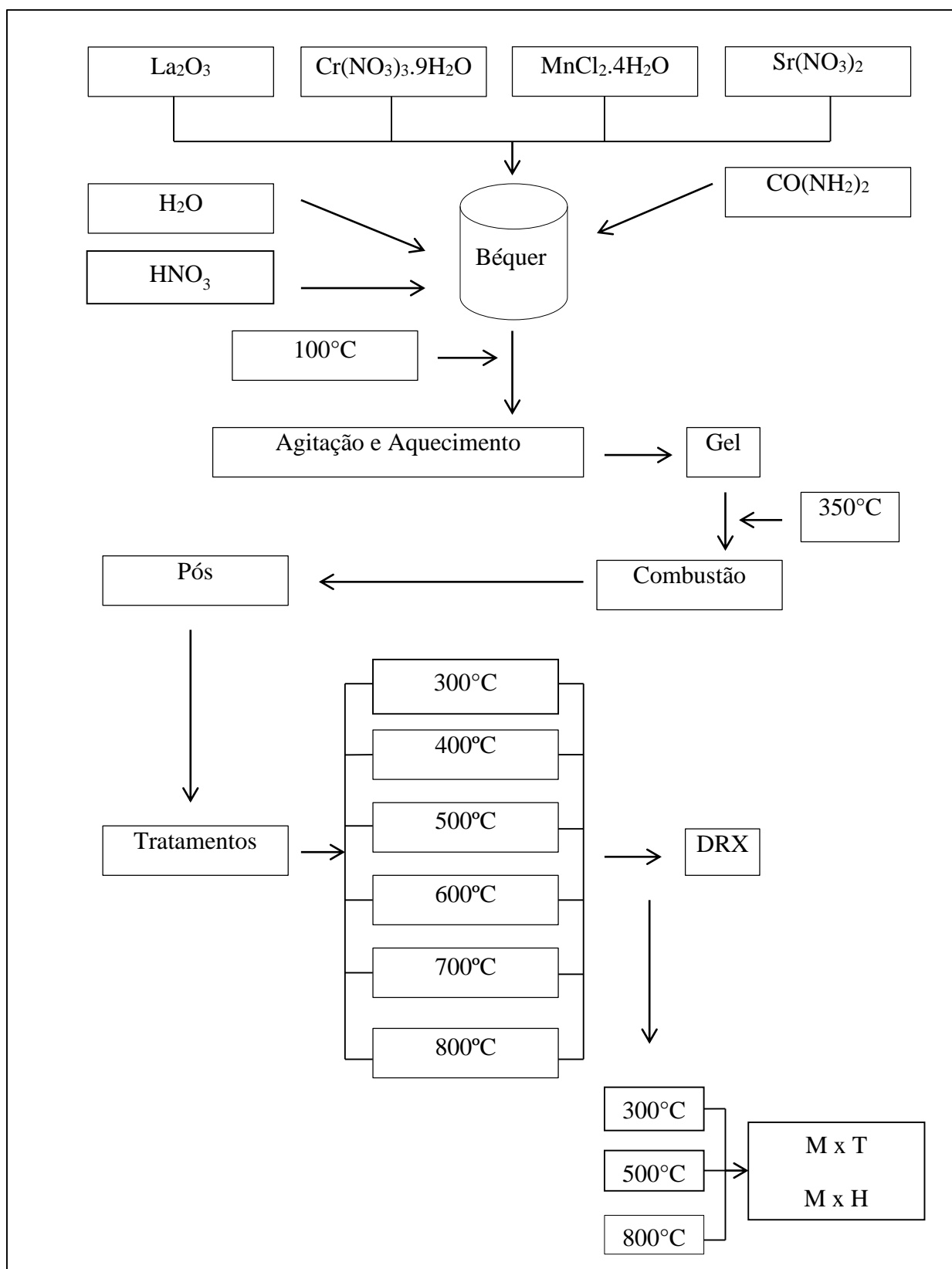
**Figura 18**

Baseando-se na Figura 18 tem-se que a oscilação do elétron entre os íons magnéticos só ocorre se os mesmos estiverem acoplados de forma ferromagnética [39], pois o spin do elétron não muda quando salta de um íon para o outro.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

O método utilizado para a formação do composto em estudo nesse presente trabalho foi o método da combustão. Para a obtenção do composto  $\text{La}_{(1-y)}\text{Sr}_{(y)}\text{Cr}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{O}_3$ , foram dissolvidos as quantidades estequiométricas dos seguintes óxidos e sais inorgânicos  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Após pesar estequiometricamente as massas, foi adicionado 10ml de  $\text{HNO}_3$  para diluir o  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A solução levada a  $100^\circ\text{C}$  para evaporação do excesso de água e formar um gel que por sua vez é levada a uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$  onde ocorre a combustão e obtenção do pó objeto de estudo deste trabalho. O pó obtido foi o tratamento térmico em diferentes temperaturas,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  todos eles com permanência de 1 hora. O fluxograma esquematizado na Figura 19 abaixo ilustrará a rota de preparação das amostras.



**Figura 19: Fluxograma da preparação das amostras.**

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para obter os padrões cristalográficos a temperatura ambiente das amostras produzidas foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) usando o pó das amostras. Realizou-se medidas nos materiais obtidos logo após a combustão e também nos materiais tratados termicamente a temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C por 1h. Para efeito dessas medidas foi utilizado o difratômetro da Brucker modelo D8 Advance, da Universidade Federal de Sergipe em São Cristóvão – SE, com incidência de radiação monocromática de cobre ( $\text{Cu-K}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ ), com intervalos de  $2\theta$  com variação entre 20° até 90° e com um passo de 0.02° e com varredura contínua a uma taxa de 10°/min usando um detector linear com 128 canais Lynx-eye. Os dados experimentais foram comparados com um perfil cristalográfico de  $\text{LaCrO}_3$ , retirado de um banco de dados (ICSD – Inorganic Crystal Structure Data).

O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios X, um porta amostra onde incide a radiação e um detector móvel. A Figura 20 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro.

O difratômetro de raios X é constituído basicamente por um tubo de raios X, um porta amostras onde ocorre a incidência da radiação e um detector móvel. A Figura 19 mostra um esquema de funcionamento de DRX, onde os raios X incidem com um ângulo  $\Theta$  e são coletados em um ângulo  $2\Theta$  com relação a amostra. Com relação ao experimento típico a intensidade difratada, ou seja, número de fótons emitidos é medido como uma função de orientação da amostra  $2\Theta$ .



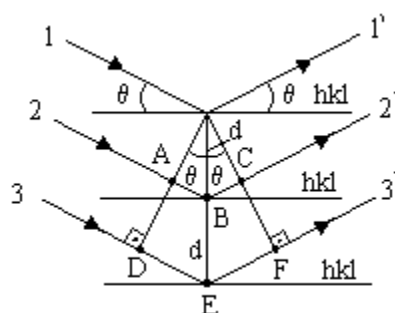
**Figura 20: Difratômetro com geometria Bragg-Bretano**



Os picos obtidos nos difratogramas são descritos pela Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

Os raios X incidentes na amostra com um ângulo  $\theta$ , são espalhados pelos planos atômicos no cristal e quando satisfaz a condição de Bragg sofrem uma interferência construtiva resultando em um pico de difração detectado num ângulo  $2\theta$ . No caso de amostras policristalinas a difração ocorre quando qualquer plano cristalino satisfaça a condição de difração, observando-se a presença de vários picos no espectro de difração de raios X.



**Figura 21: Interferência entre raios a nível planar**

Na Figura 21 as linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios X incidentes no cristal.

### 3.3 MEDIDAS MAGNÉTICAS

As medidas magnéticas das matérias estudados neste trabalho foram realizadas utilizando um magnetômetro SQUID (modelo MPMS7 EverCool, da Quantum Design). Este sistema permite medidas do momento magnético com uma sensibilidade de até  $10^{-6}$  emu (  $1 \text{ emu} = 1 \text{ erg/Gauss}$  ), com variação de temperatura entre 1,8 até 400 K podendo chegar até 800K com ajuda do forno integrado ao equipamento. O campo magnético pode variar até 7 Tesla e é aplicado por meio de uma bobina supercondutora. A Figura 21 mostra o equipamento MPMS7 EverCool, da Quantum Design



**Figura 22: : Ilustração do squid**

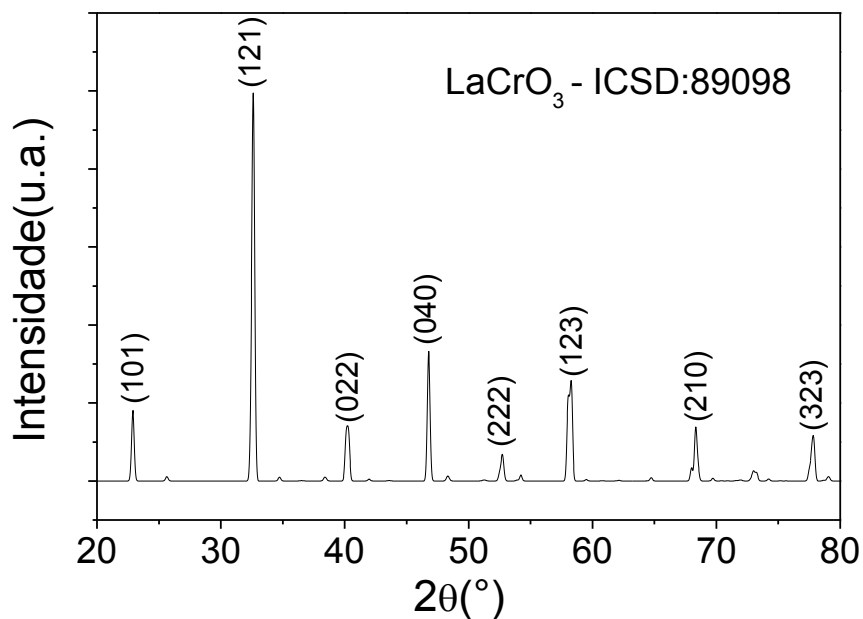
As medidas magnéticas em função da temperatura (MxT) foram realizadas utilizando um campo magnético de 100 Oe em uma faixa de temperatura de 5 K a 380 K e medidas magnéticas em função do campo magnético (MxH) foram realizadas em várias temperaturas e com campo magnético aplicado variando de -70 KOe até 70 KOe. Estas medidas foram realizadas apenas nas amostras tratadas termicamente a 300°C, 500°C e 800°C por 1 hora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

#### 4.1.1 Medidas de DRX

Para comprovar a formação da fase desejada os DRX foram indexados utilizando o padrão do  $\text{LaCrO}_3$  referente ao ICSD-89098, o qual apresenta estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pnma. Como pode ser visto na Figura 23.



**Figura 23:** DRX padrão do  $\text{LaCrO}_3$ .

Através das medidas de difração de raios X foi possível verificar a presença de picos de difração da fase desejada em alguns compostos logo após a combustão como mostrado na Figura 24. De qualquer forma todos os materiais obtidos após a combustão passaram por diferentes tratamentos térmicos nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C por 1 (uma) hora.

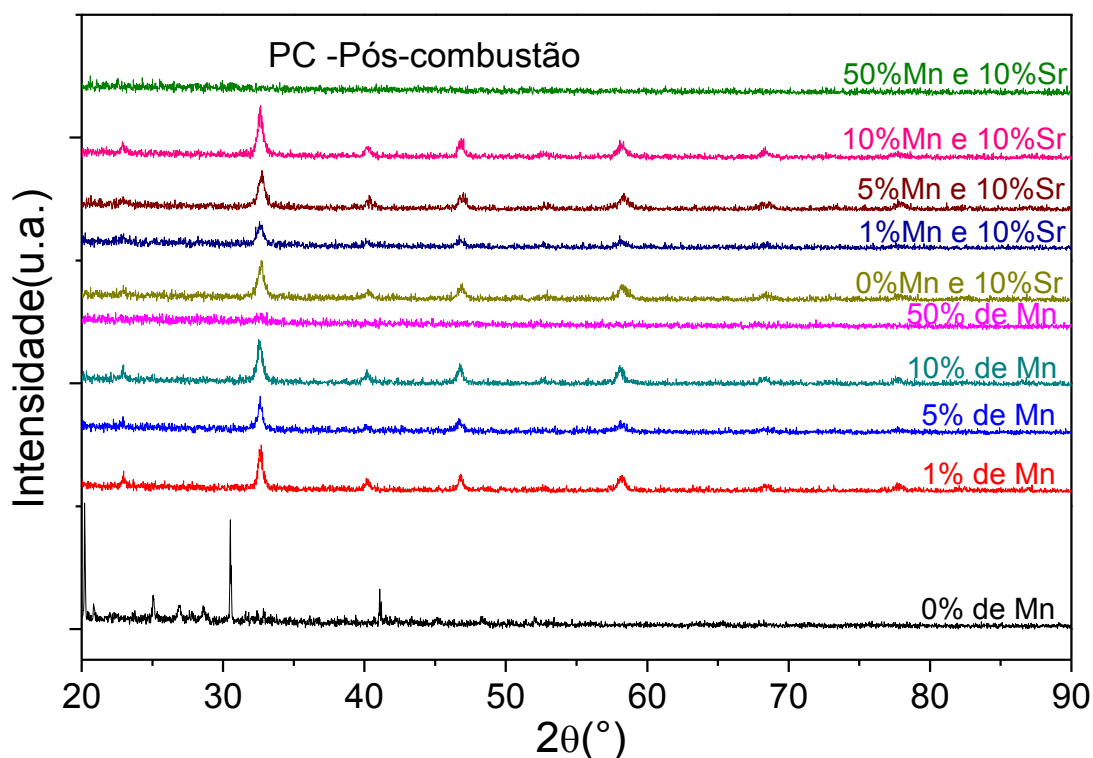
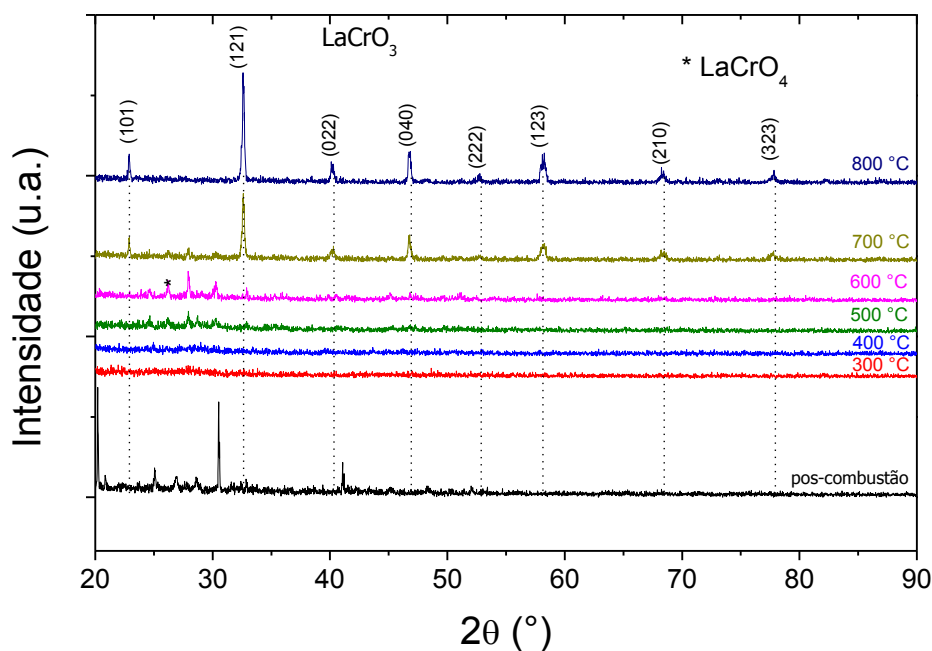


Figura 24: DRX da amostra pós combustão.

Na Figura 24 podemos ver que as amostras sem Sr com dopagem entre 1% e 10% de Mn e as amostras com Sr dopadas até 10% apresentam picos referente a fase desejada logo após a combustão, no entanto as amostras pura ( $\text{LaCrO}_3$ ) e com 50% de Mn não apresenta formação de fase desejada.

A Figura 25 mostra os DRX's da amostra pura  $\text{LaCrO}_3$  após passar por diferentes tratamentos térmicos, podemos verificar que houve uma melhor cristalização da amostra e a eliminação de algumas fases secundárias com o aumento da temperatura. O material com fase única só foi obtido quando tratado termicamente a temperaturas maiores que  $700^\circ\text{C}$ . As principais fases secundárias encontradas na amostra pura foram o óxido de cromo não reagido  $\text{CrO}_2$  e o  $\text{LaCrO}_4$ .

As Figuras 25-27 mostra os difratogramas de raios X para as amostras de  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  logo após combustão (pós-combustão) e tratadas termicamente em temperaturas indo de  $300^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  com incremento de  $100^\circ\text{C}$ .



**Figura 25: DRX da amostra  $\text{LaCrO}_3$**

Na Figura 26a, 26b 26c, vemos os difratogramas de raios X do  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 1%, 5% e 10% de Mn, respectivamente. Em todas as três amostras percebemos a formação da fase desejada logo após a combustão, vemos também que os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas induzem a uma melhora na cristalinidade do material e uma diminuição da largura a meia altura do pico, isto pode está associado a um aumento do tamanho do grão do composto com o aumento da temperatura de tratamento térmico como é esperado. De qualquer forma podemos verificar a presença de picos de baixa intensidade referente a fase secundária  $\text{LaCrO}_4$  em todas as amostras.

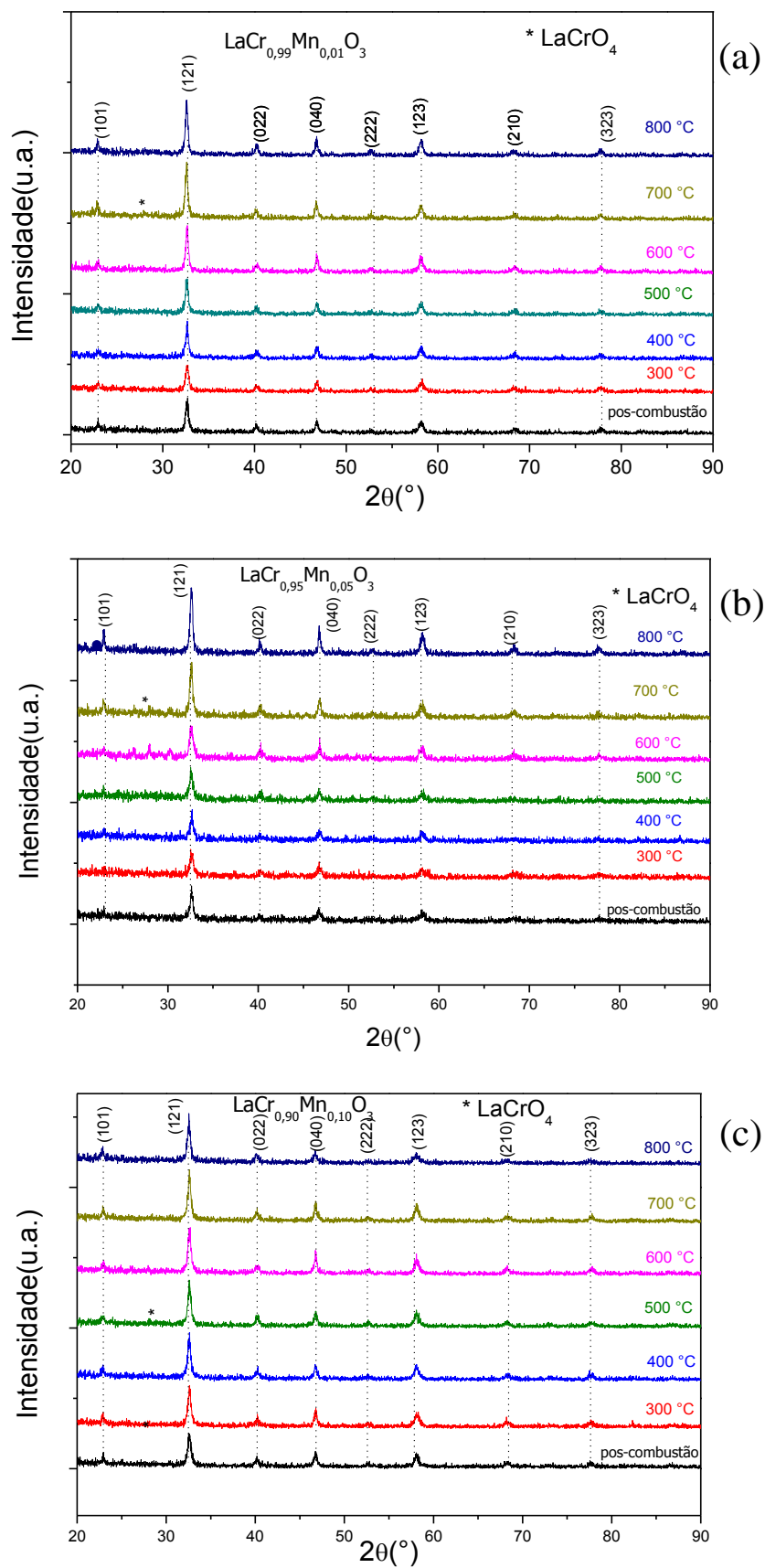


Figura 26: DRX da material pós-combustão e tratada termicamente a diferentes temperaturas das amostras (a)  $\text{LaCr}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ , (b)  $\text{LaCr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$  e (c)  $\text{LaCr}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$ .

Na figura 27, temos o DRX referente ao  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 50% de Mn. Notamos a presença do pico referente a fase principal (121) no material logo após a combustão, no entanto estes picos têm intensidade relativamente baixa. Os demais picos referente a fase desejada só são observados nas amostras tratadas termicamente em temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$ . Apenas a amostra tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  se mostra livre de fases secundárias. Os picos referente a fase secundária  $\text{LaCrO}_4$  podem ser observado no composto tratado termicamente a  $700^\circ\text{C}$  como picos de baixas intensidade localizado ente  $25^\circ$  e  $33^\circ$ .

A baixa intensidade dos picos da fase desejada mostrado no DRX na Figura 27 pode ser atribuído a formação de nanopartículas ou mesmo a baixa cristalização do composto devido a desordem estrutural inerente ao método de preparação do material aqui utilizado. Mais estudos serão necessários para chegarmos a uma conclusão sobre estes fatos.

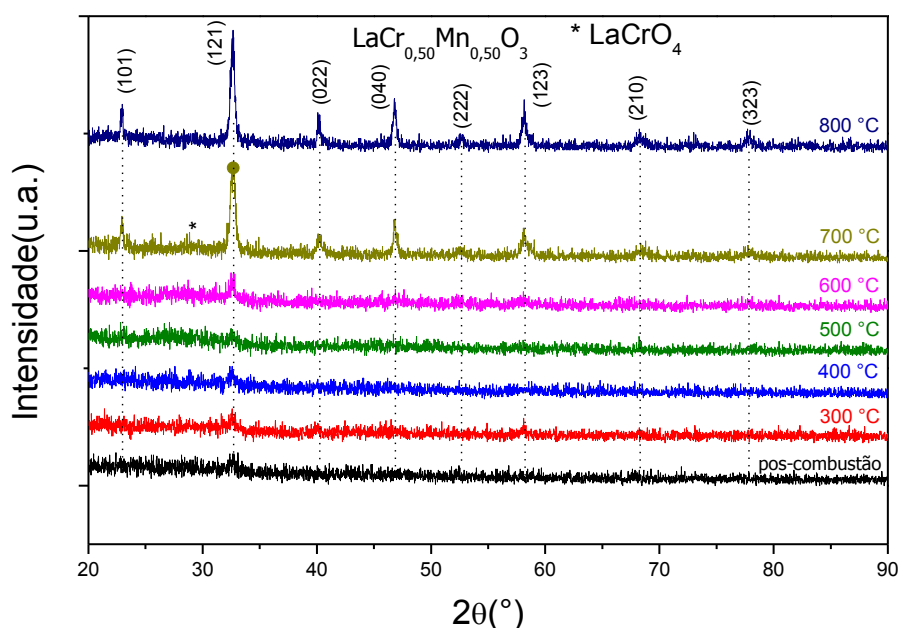


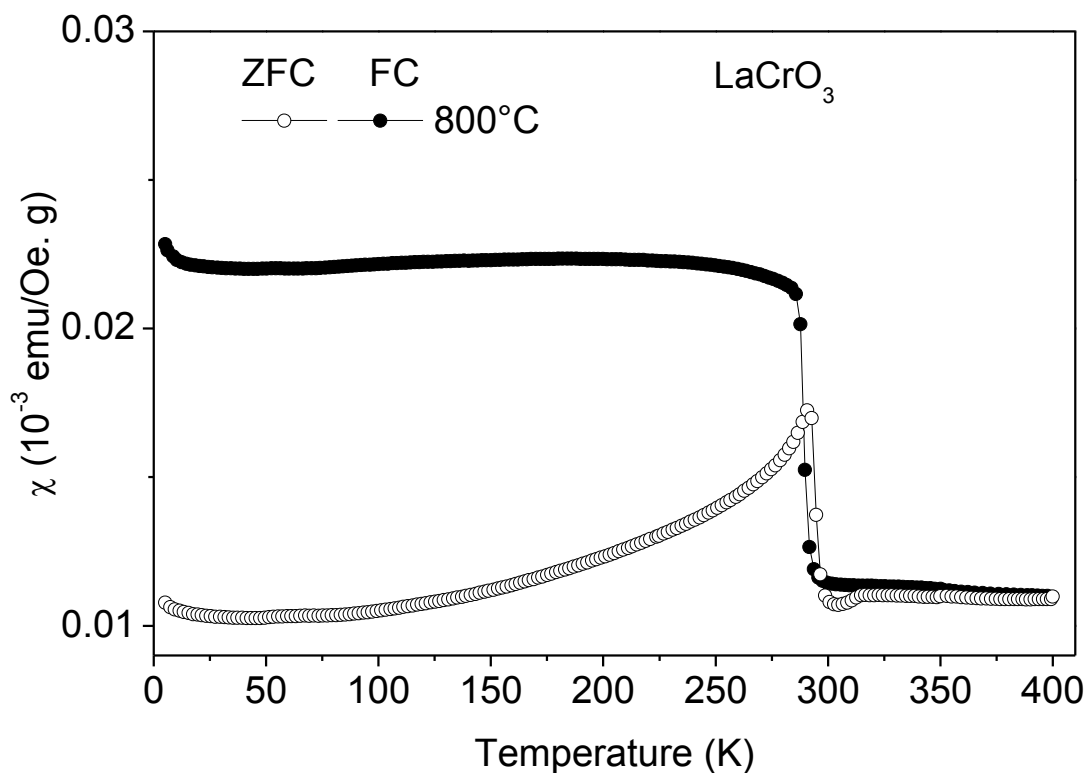
Figura 27: DRX da amostra  $\text{LaCr}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ .

Com as Figuras 24 e 27 podemos observar que pequenas dopagens do  $\text{LaCrO}_3$  com Mn favorece a obtenção da fase cristalina desejada em baixas temperaturas ou até mesmo após a combustão como é o caso das amostras com baixo teor de Mn, no entanto a ausência do Mn ou a substituição parcial do Cr por 50% de Mn inibe a formação da fase perovskita em baixas temperaturas, sendo possível obter a fase perovskita após tratamento térmico a temperaturas superiores a  $700^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2 Medidas magnéticas

Neste trabalho foram realizadas medidas magnéticas em função da temperatura e do campo magnético nas amostras tratadas termicamente a 300°C, 500°C e 800°C. As medidas em função da temperatura foram realizadas usando um campo magnético de 100 Oe em um intervalo de temperatura de 5 K a 350 K.

Na Figura 28 mostramos a curva de magnetização como função da temperatura nos modos zero field cooled (ZFC) e field cooled (FC) para o composto  $\text{LaCrO}_3$  tratado termicamente a 800°C por 1 horas, notamos claramente a presença de uma transição antiferromagnética (AFM) 290 K, conforme previsto na literatura por outros autores [29,30].

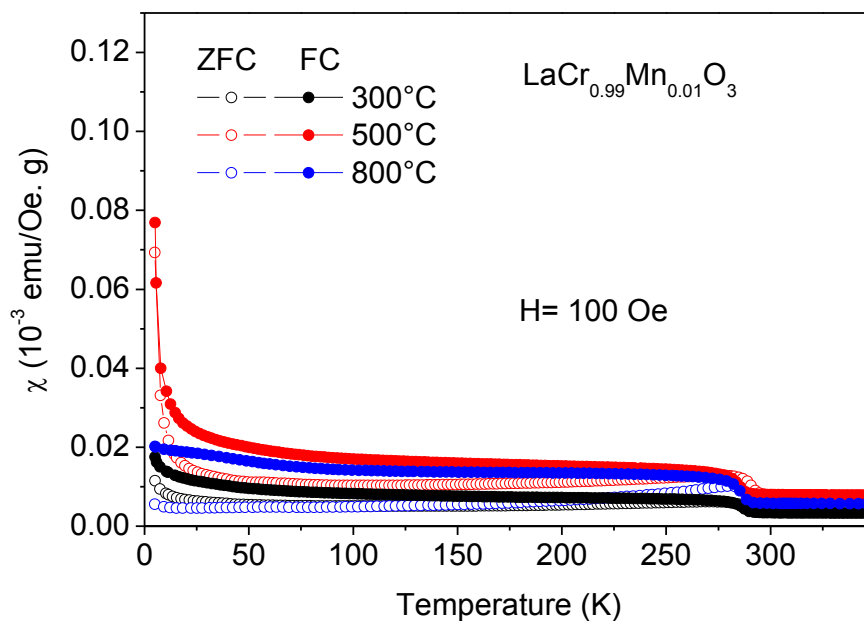


**Figura 28:** Curva da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  puro.

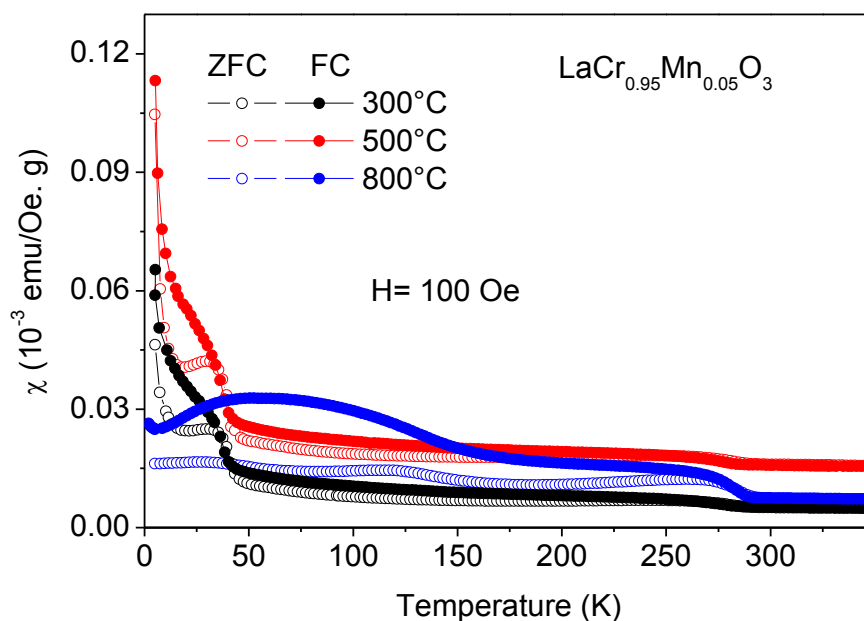
Na Figura 29 verificamos que inclusão de uma pequena quantidade de Mn (1% de Mn), não produz mudanças significativas na temperatura de ordenamento magnético em 290 K, no entanto observamos um aumento expressivo da magnetização



em baixas temperaturas ( $T < 10$  K). Este aumento da magnetização é maior na amostra tratada termicamente a  $500^\circ\text{C}$  e é mínimo na amostra tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$ .



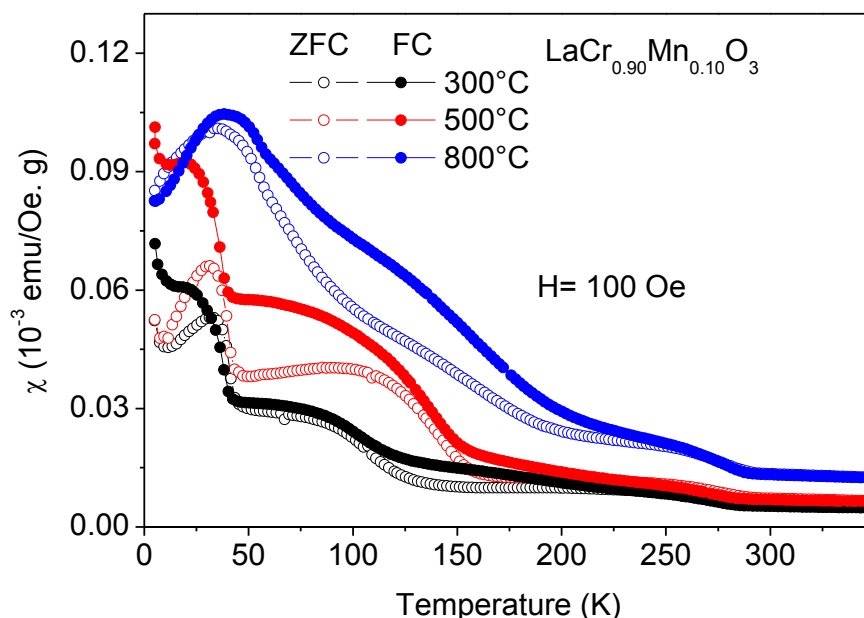
**Figura 29:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 1% de Mn.



**Figura 30:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 5% de Mn.

Para a amostra dopada com 5% de manganês podemos observar várias anomalias no comportamento da magnetização ao longo do intervalo de temperatura medido além da transição AFM a 290 K referente a interação de super-exchange  $\text{Cr}^{3+}$ -

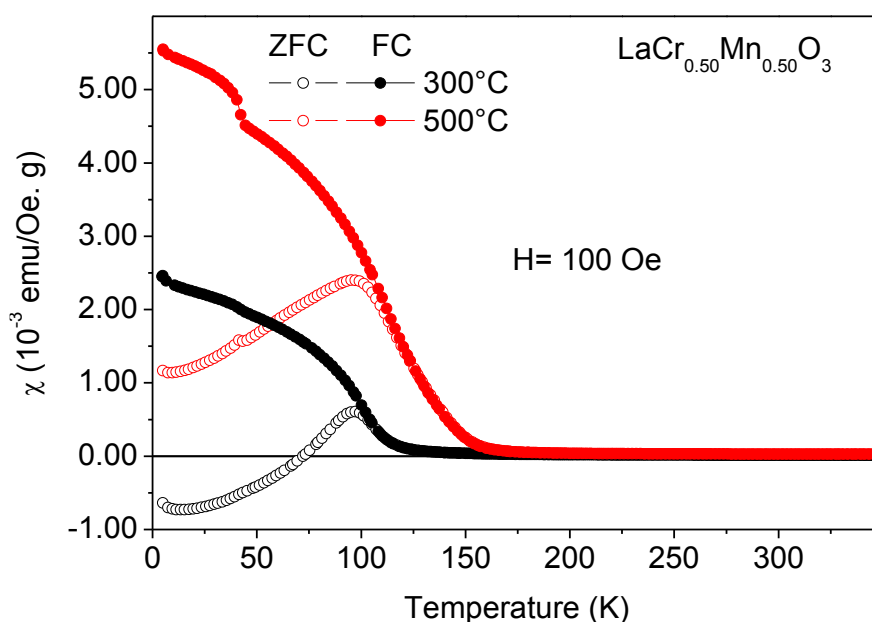
O-Cr<sup>3+</sup>. Estas anomalias podem ser verificadas em ~145 K, ~50 K e abaixo de 10 K [32]. As amostras tratadas termicamente em baixas temperaturas (300°C e 500°C) tem uma anomalia significativa em 45 K enquanto que a anomalia na amostra tratada a 800°C é mais expressiva em 145 K. Podemos atribuir as diversas mudanças no comportamento da magnetização ao longo da temperatura a forte competição magnéticas e aos diferentes tipos de interação de exchange entre os íons de Cr e Mn que podem esta presente neste material. A transição em 290 K pode ser atribuída a interação de super-exchange entre Cr<sup>3+</sup>-O-Cr<sup>3+</sup>, a transição próximo de 145 K pode estar associada a presença de interação de Mn<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>3+</sup> ou Cr<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>3+</sup>. A transição abaixo ~50 K pode esta associada a interação superexchange Cr<sup>4+</sup>-O-Cr<sup>4+</sup> [32].



**Figura 31:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto LaCrO<sub>3</sub> dopado com 10% de Mn.

Aumentando ainda mais a dopagem (amostras dopadas com 10% de Mn) verificamos que as anomalias na curva de magnetização ~150 K ficam ainda mais acentuadas, sugerindo que estas anomalias estão associadas a interações Mn<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>3+</sup> Cr<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>3+</sup>. Desta forma a transição AFM em 290 K é diminuída devido a quebra das interações de super-exchange Cr<sup>3+</sup>-O-Cr<sup>3+</sup>, a anomalia em 145 K é significativamente aumentada em todas as amostras dopadas com 10% de Mn se comparada as amostras dopadas com 5% de Mn e a transição em 45 K é diminuída indicando que pode haver uma diminuição da interação Cr<sup>4+</sup>-O-Cr<sup>4+</sup>.

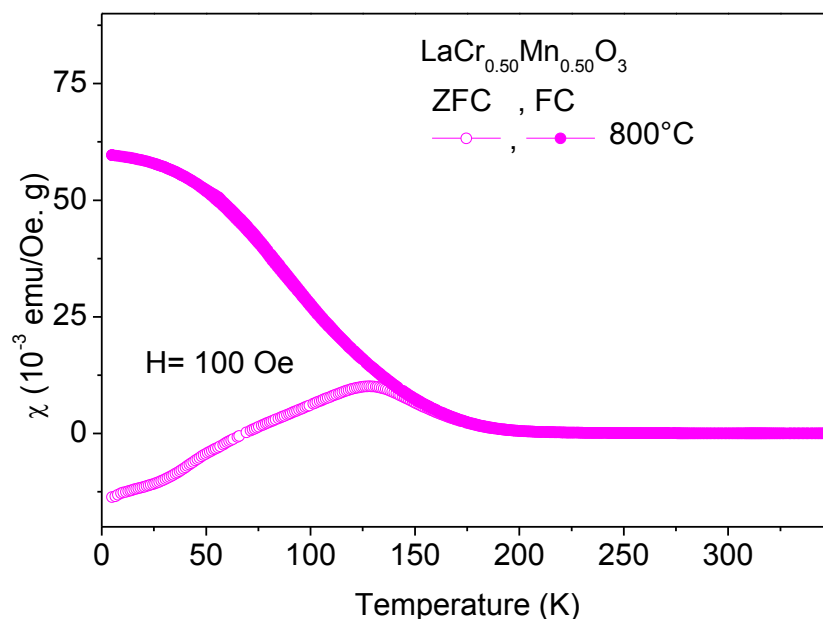
Com o aumento da concentração de Mn para 50% podemos ver que a transição em 290 K desaparece, dando origem a uma transição intensa cuja temperatura onde ocorre o ordenamento depende da temperatura na qual a amostra foi tratada termicamente. A magnetização negativa no ramo ZFC da amostra tratada termicamente a 300°C pode ser atribuída a uma forte competição entre os spins do Cr e Mn devido principalmente a uma desordem catiônica dos íons de Cr e Mn no sitio B da perovskita. Esta desordem estrutural é esperada acontecer nas amostras pós-combustão ou tratadas termicamente em baixas temperaturas [40].



**Figura 32:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 50% de Mn.

O comportamento magnético da amostra dopada com 50% de Mn e tratada termicamente a 800 °C é mostrado na Figura 33. Vemos que o aumento da temperatura de tratamento térmico do material aumenta significativamente por um fator de 10 a resposta magnética do material a 5 K, justamente com isso vemos uma mudança no sinal da temperatura de Weiss para positivo sinalizando a existência de uma transição ferromagnética conforme mostra na Tabela 1. Isto pode ser atribuído a um ordenamento catiônico dos íons Cr e Mn no sitio B da perovskita resultando em uma perovskita dupla-ordenada com ordenamento ferromagnético. Este tipo de comportamento é observado em outros compostos como no caso da manganita de lantânio meio dopada com Co e Ni, mas nunca foi relatado na literatura para o composto dopado com Cr.

Salientamos será necessário realizar mais medidas e preparar mais amostras afim de compreender o que está realmente acontecendo nesta amostra.



**Figura 33:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto dopado com 50% de Mn, com tratamento térmico de 800°C.

Independente da temperatura de tratamento térmico as amostras com 50% de Mn apresentam uma supressão da transição a 290 K e um aumento expressivo na transição a 150 K. A inclusão de 50% de Mn na estrutura cristalina do LaCrO<sub>3</sub> induz um aumento expressivo na magnetização a 5 K se comparado as amostras não dopadas ou com as amostras com baixo teor de Mn (até 10%). A coexistência da transição em T~50 K com a transição a 150 K inibe o valor negativo da magnetização no ramo ZFC como pode ser visto nas Figuras 32 e 33.

Na Tabela 1 podemos observar uma diminuição sistemática da temperatura de Weiss com o aumento do conteúdo de Mn, embora nas amostras tratadas termicamente a 300°C e 500°C não tenhamos uma mudança no sinal da temperatura de Weiss, esta mudança só é observada na amostra tratada termicamente a 800°C, sinalizando uma mudança de ordenamento de antiferromagnética para um ordenamento ferromagnético nas amostras.

Os valores do momento magnético calculado pelo ajuste da lei de Curie-Weiss nas amostras tratadas a 300°C indicam que a inclusão do Mn no sítio do Cr induz uma redução do momento para dopagens até 10%, um aumento expressivo do momento magnético é observado nas amostras dopadas com 50% de Mn. Para baixas dopagens

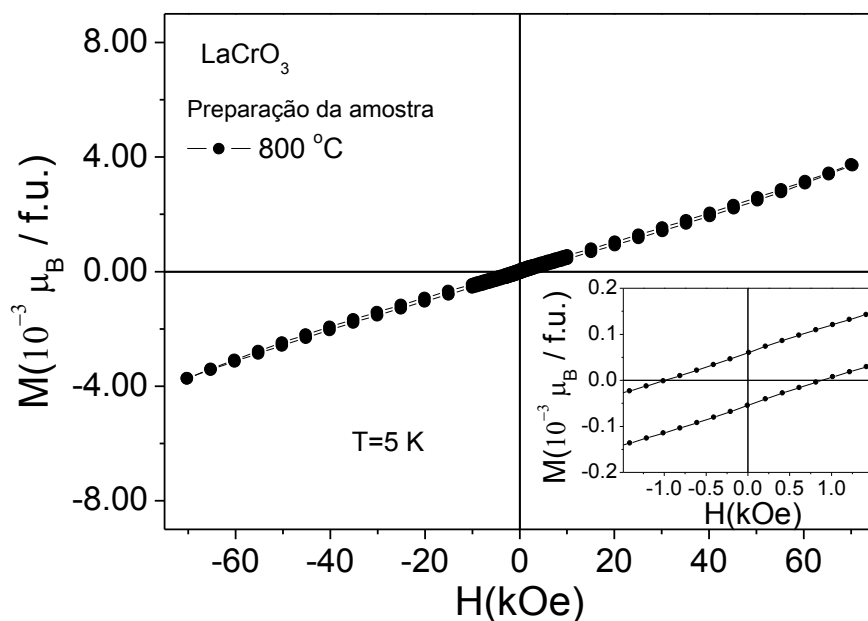
(até 10% de Mn) acreditamos que o  $Mn^{3+}$  entra na estrutura com um estado de LS (Low Spin) com  $S=1$  contribuindo para diminuir o momento magnético efetivo do material.

Os valores expressivos do momento magnético efetivo calculado, observado nas amostras com baixa dopagem de manganês, ainda precisam ser melhor investigados. Será necessário reproduzir as medidas para verificar este comportamento ou mesmo realizar medidas em temperaturas mais elevadas para verificar se há desvios da lei de Curie-Weiss nestes compostos.

**Tabela 1: Cálculo do momento efetivo e teórico e da temperatura de Weiss para os compostos tratados termicamente a 300°C, 500°C e 800°C com diferentes dopagens no sítio do Cr.**

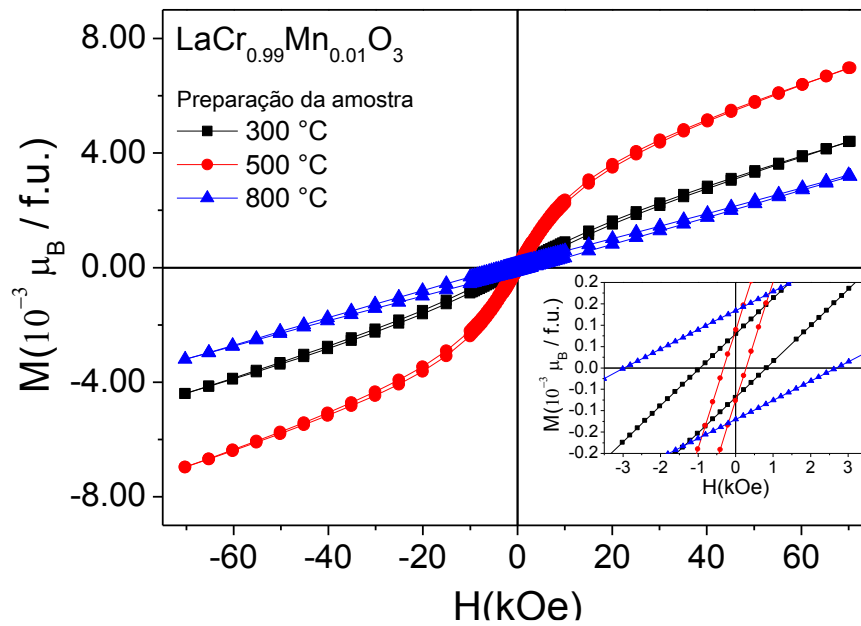
		300°C		500 °C		800 °C	
Amostras	$\mu_{Teo} (\mu_B)$	$\mu_{Cal} (\mu_B)$	$\Theta_p (K)$	$\mu_{Cal} (\mu_B)$	$\Theta_p (K)$	$\mu_{Cal} (\mu_B)$	$\Theta_p (K)$
$LaCrO_3$	3,8730					8,1124	-2732,84
$LaCr_{0,99}Mn_{0,01}O_3$	3,8846	3,0593	-1127,37	7,5648	-3483,58	5,5199	-2457,70
$LaCr_{0,95}Mn_{0,05}O_3$	3,9307	2,9444	-575,38	9,8944	-2953,14	4,3681	-1034,00
$LaCr_{0,90}Mn_{0,10}O_3$	3,9875	2,7573	-472,67	3,8787	-864,44	4,5142	-507,12
$LaCr_{0,50}Mn_{0,50}O_3$	4,4159	3,4924	-206,91	5,9768	-372,32	3,3266	103,15

De acordo com as curvas  $M \times H$  realizadas a 5K na amostra pura mostrado na Figura 34 podemos verificar uma pequena irreversibilidade que pode ser atribuída a um canted dos spins do Cr na estrutura.



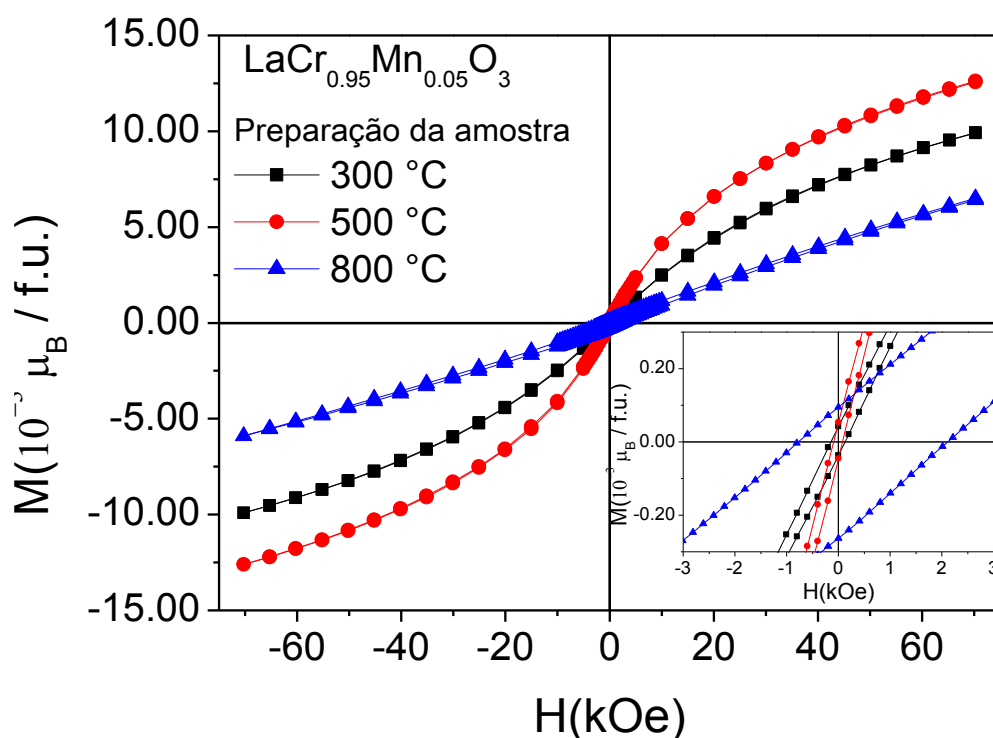
**Figura 34:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto LaCrO<sub>3</sub> em 5K.

Da Figura 35 podemos notar um aumento do canted dos spin com o a introdução de 1% de Mn quando comparamos as amostras tratadas termicamente a 800°C, no entanto quando comparamos as amostras dopadas com 1% de Mn verificamos um comportamento anômalo do campo coercitivo e da magnetização remanente.



**Figura 35:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K, com dopagem de 1% de Mn.

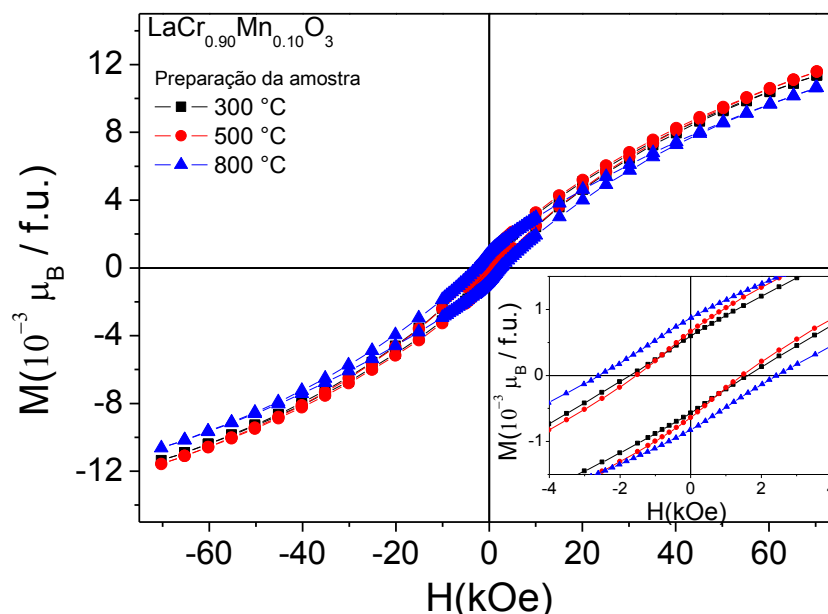
Na figura 36 verificamos na amostra tratada termicamente a 800°C a existência de um Exchange bias, enquanto que as amostras tratadas termicamente a 300°C e 500°C apresentam irreversibilidade, isto pode estar associado a competição entre as interações  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ .



**Figura 36:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K, com dopagem de 5% de Mn.

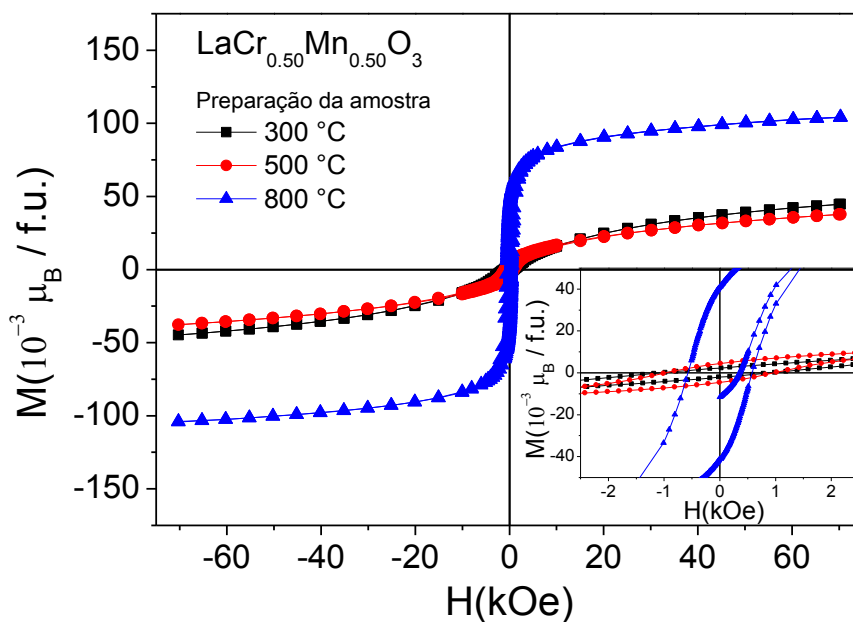
Na Figura 37 as curvas de magnetização como função do campo magnético para as amostras de  $\text{LaCrO}_3$  com 10% de Mn, as curvas  $M \times H$  para as amostras tratadas termicamente a 300°C e 500°C são praticamente idênticas, no entanto as amostras tratadas termicamente a 800°C apresenta um aumento campo coercitivo e na magnetização remanente porém uma magnetização a 7 T menor se comparadas as amostras tratadas a baixas temperaturas.





**Figura 37:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K, com dopagem de 10% de Mn.

Na Figura 38 as curvas  $M \times H$  para as amostras de  $\text{LaCrO}_3$  dopadas com 50% de Mn. Observamos um aumento expressivo na magnetização remanente nas amostras tratadas termicamente a 800°C se comparada as amostras tratadas termicamente a baixas temperaturas ou com menor teor de Mn. De qualquer forma o valor da magnetização de saturação observado é muito menor que o esperado para um acoplamento ferromagnético entre Cr e Mn e ainda menor do que se considerarmos um acoplamento ferrimagnético entre Cr e Mn.



**Figura 38:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K, com dopagem de 50% de Mn.

## 4.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

### 4.2.1 Medidas de DRX

Na Figura 39 podemos notar que a inclusão do Sr no lugar do La favorece a formação da fase desejada logo após a combustão. Os tratamentos térmicos realizados favorecem a um aumento da intensidade do pico (121) acompanhado de uma redução da largura a meia altura do pico isto pode ser atribuído a uma melhora da cristalinidade do material e a um aumento do tamanho de grão do material. É possível notar a presença de picos referentes a fase secundária entre  $25^\circ$  e  $33^\circ$ . Este comportamento pode ser observado em todas as amostras dopadas com Sr e com nível de Mn menor que 10% Mn conforme mostrado na Figuras 40-42.

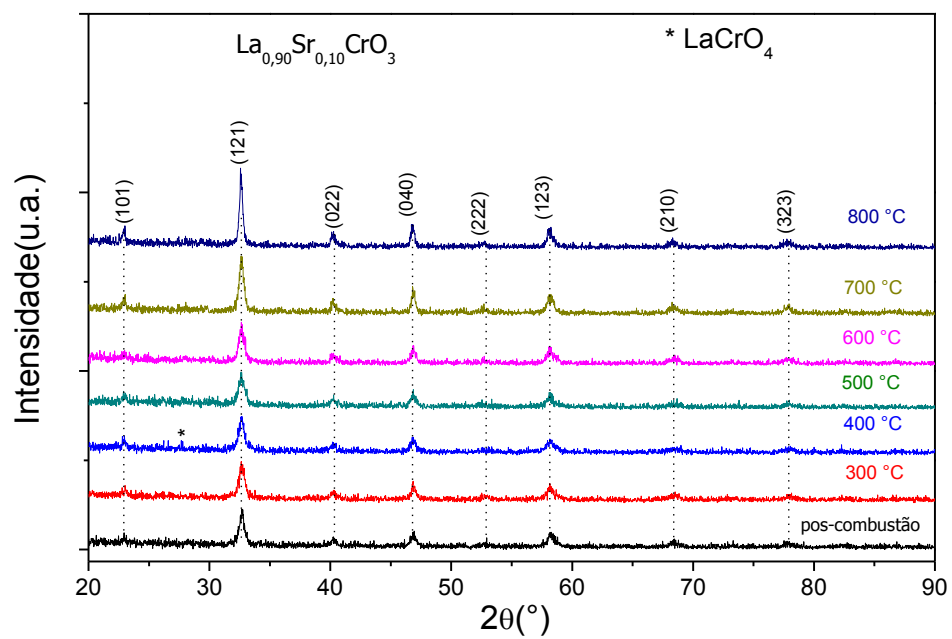


Figura 39: DRX da amostra  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CrO}_3$ .

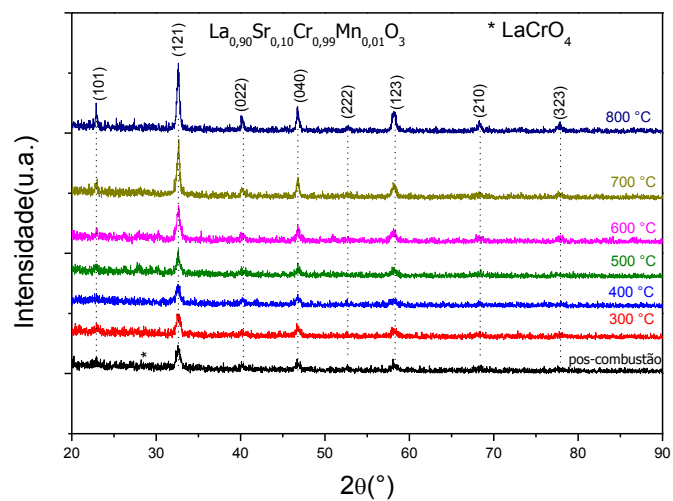


Figura 40: DRX da amostra  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$

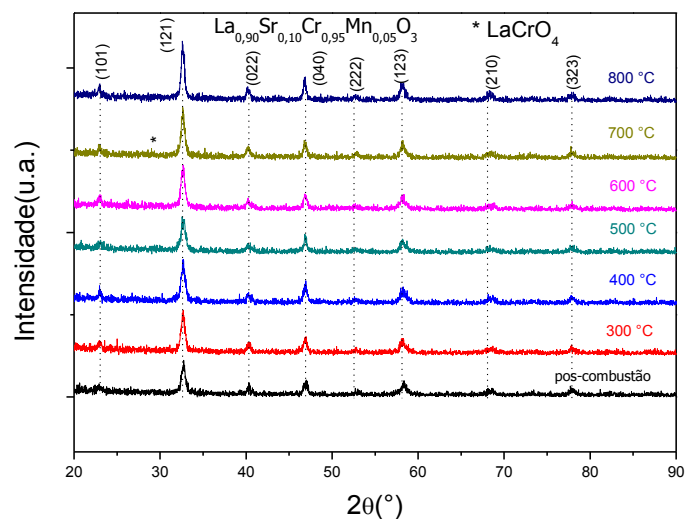


Figura 41: DRX da amostra  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .

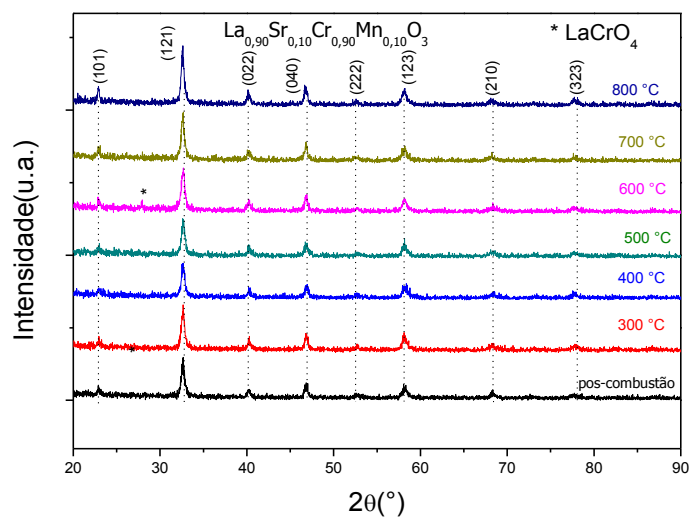


Figura 42: DRX da amostra  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

Na Figura 43, mostramos os DRX das amostras com 10% de Sr e 50% de Mn. Só com os tratamentos térmicos acima de 700 °C conseguimos formar a fase perovskita, mesmo assim picos referente à fase secundária podem ser observados nestas amostras.

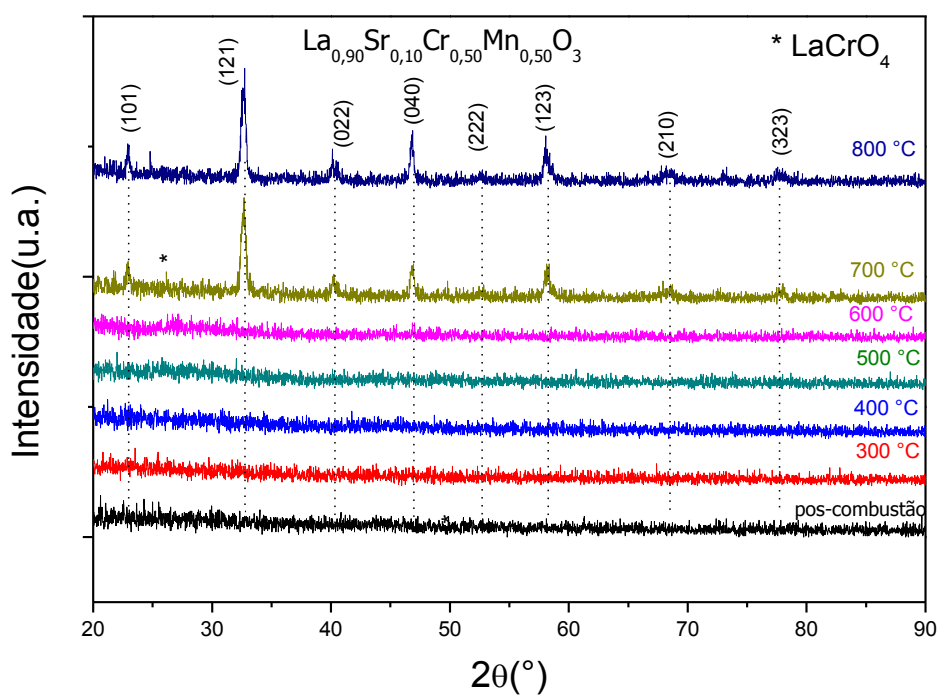
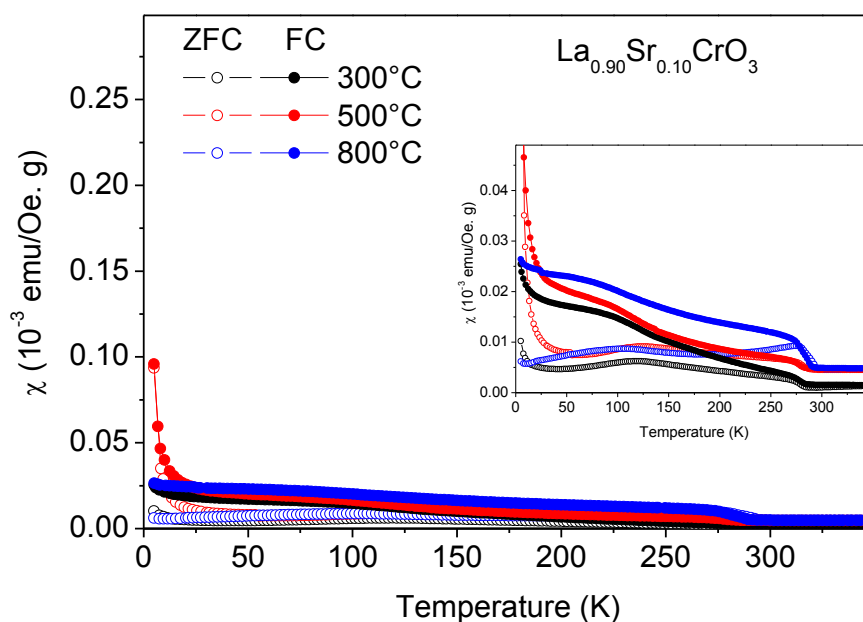


Figura 43: DRX da amostra  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$

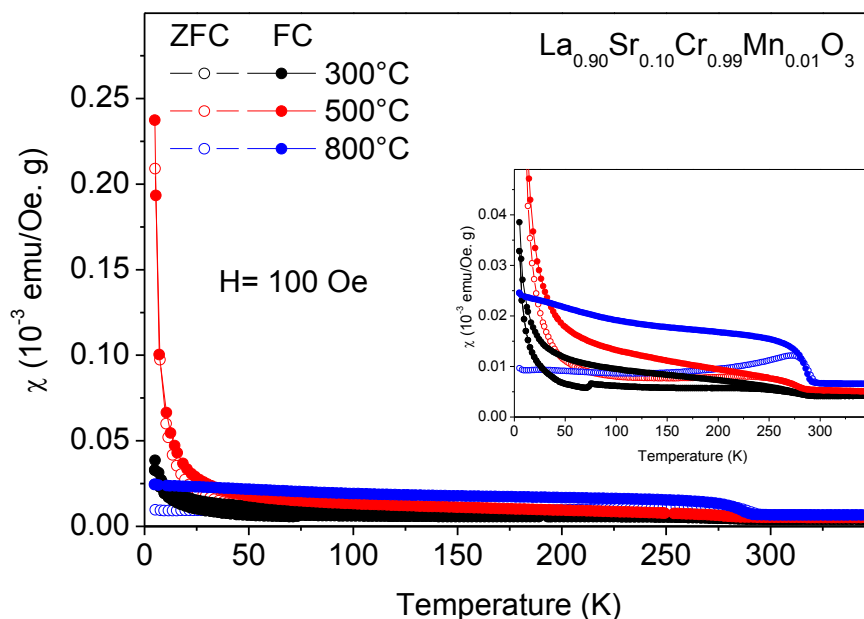
### 4.2.2 Medidas Magnéticas

Na Figura 44 mostramos a curva de magnetização como função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$ . Dopado com 10% de Sr. Verificamos que a dopagem com Sr induz a mudança de valência do Cr de 3+ para 4+, e verificamos esta mudança tem induz mudanças no comportamento da magnetização entorno de 100 K e em baixas temperaturas. A transição em 290 K foi mantida nas amostras em todos os tratamentos térmicos. As amostras tratadas em baixas temperaturas ( $T < 800^\circ\text{C}$ ) apresentam um grande aumento na magnetização em baixas temperaturas, sendo mais evidente nas amostras tratadas a  $500^\circ\text{C}$ .



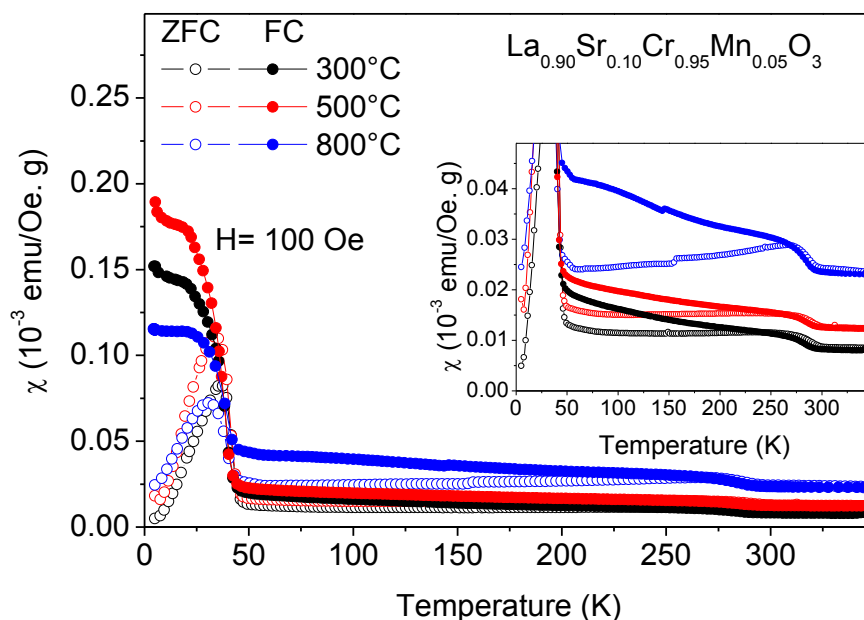
**Figura 44:**Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 10% de Sr.

As curvas de magnetização em função da temperatura nas amostras dopadas com 10% de Sr e com 1% de Mn, podem ser vistas na Figura 45, verificamos que a inclusão de 1% de Mn inibe a anomalia da curva magnética observada em 100 K e acentua o incremento da magnetização nas amostras tratadas termicamente em baixas temperaturas a  $300^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ .



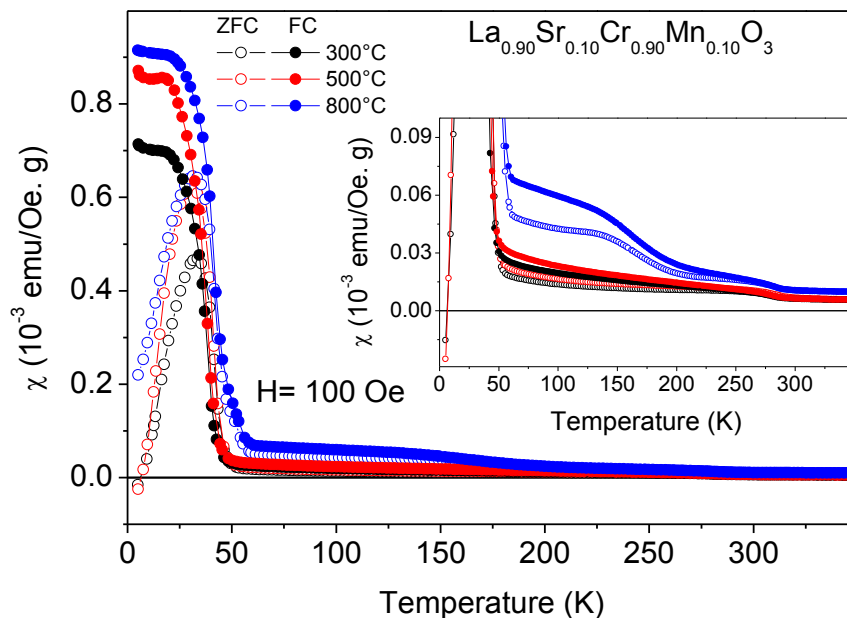
**Figura 45:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 1% de Mn e 10% de Sr.

Na Figura 46 a curva MxT da amostra com 5% de Mn e com 10% de Sr, nestas amostras temos tipicamente duas transições uma em 290 K e outra em  $\sim 40$  K. A transição em 290 K pode está atribuída a interação  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$  e a transição apresentada em 40 K provavelmente está relacionada a interação do  $\text{Cr}^{4+}\text{-O-Cr}^{4+}$ .



**Figura 46:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 5% de Mn e 10% de Sr.

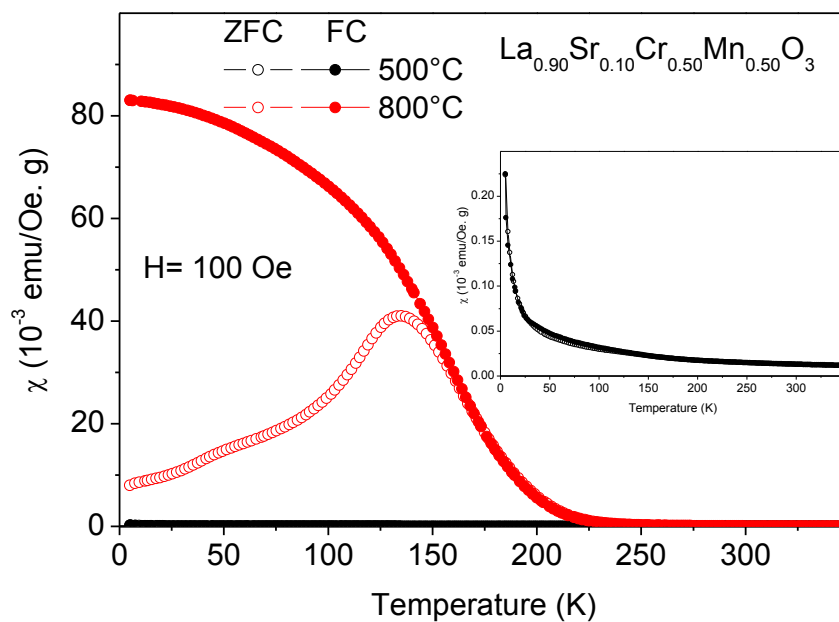
Na Figura 47 a curva MxT do composto  $\text{LaCrO}_3$  com a inclusão de 10% de Mn e com 10% de Sr as transições em 290 K e 40 K são observadas, com tudo na amostra tratada termicamente a 800°C a transição em 150 K se mostra presente, que pode está associada a interação do  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ .



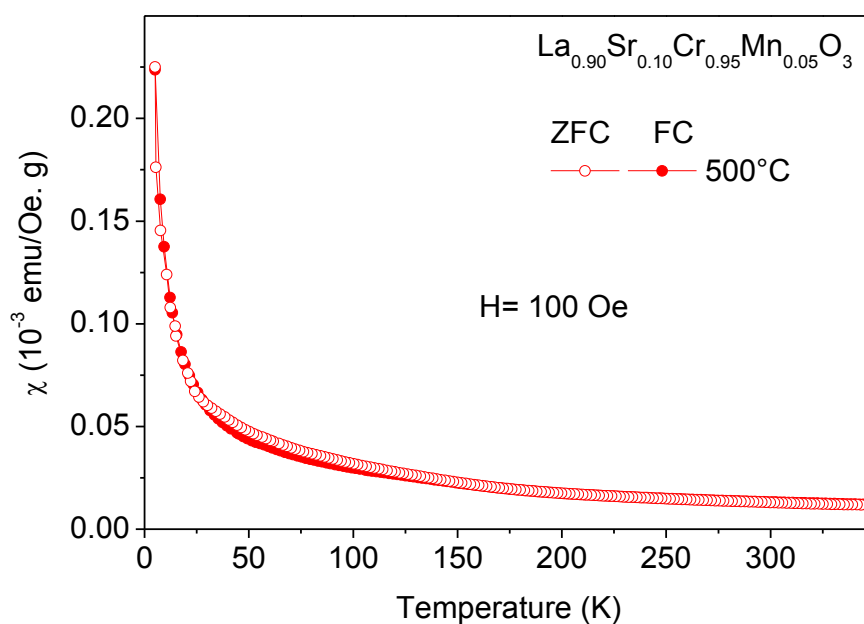
**Figura 47:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 10% de Mn e 10% de Sr.

A Figura 48 apresentada logo abaixo mostra a dopagem das amostras com 50% de Mn e com 10% de Sr podemos verificar que praticamente não há irreversibilidade na amostra tratada termicamente a 500°C e nenhuma anomalia na curva de magnetização é observada no intervalo de temperatura medido. No entanto na amostra tratada termicamente a 800°C uma forte transição ferromagnética (temperatura de Weiss é positiva) é observada. Isto é acompanhado por um elevado valor da magnetização a 5 K se comparada as amostras tratadas em outras temperaturas ou mesmo se comparada as amostras não dopada com Sr. Esta amostra é dentre as amostras estudadas a que apresenta maior valor de magnetização a 5 K.



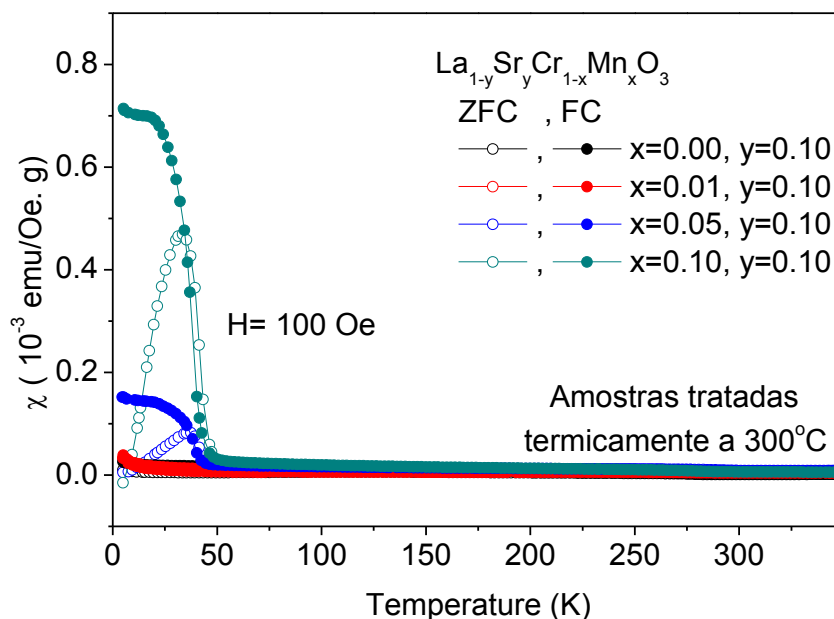


**Figura 48:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 50% de Mn e 10% de Sr.



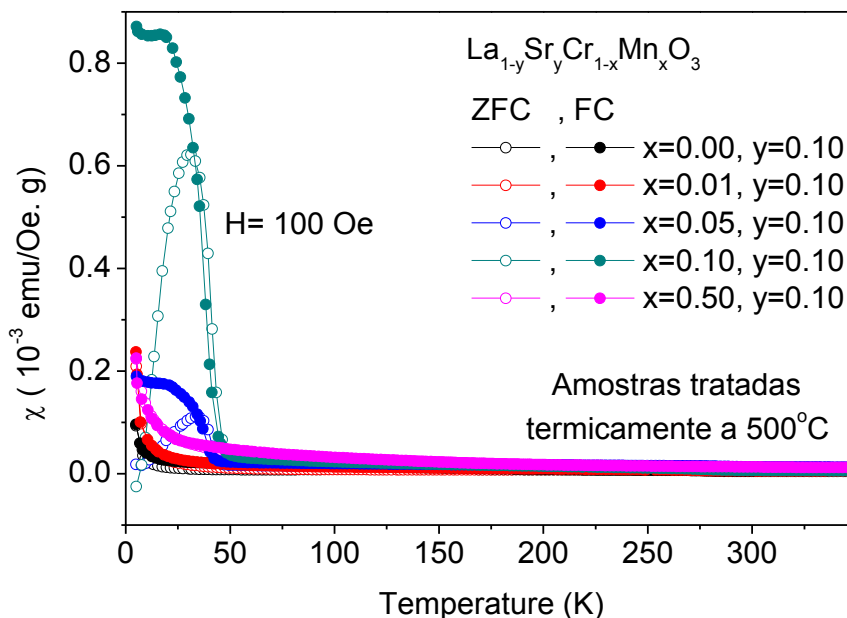
**Figura 49:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 5% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a 500°C.

Podemos verificar a partir da Figura 50 que o aumento da concentração de Mn nas amostras tratadas termicamente a 300°C e dopadas com 10% de Sr, é responsável pelo aumento da transição que ocorre em 40 K.



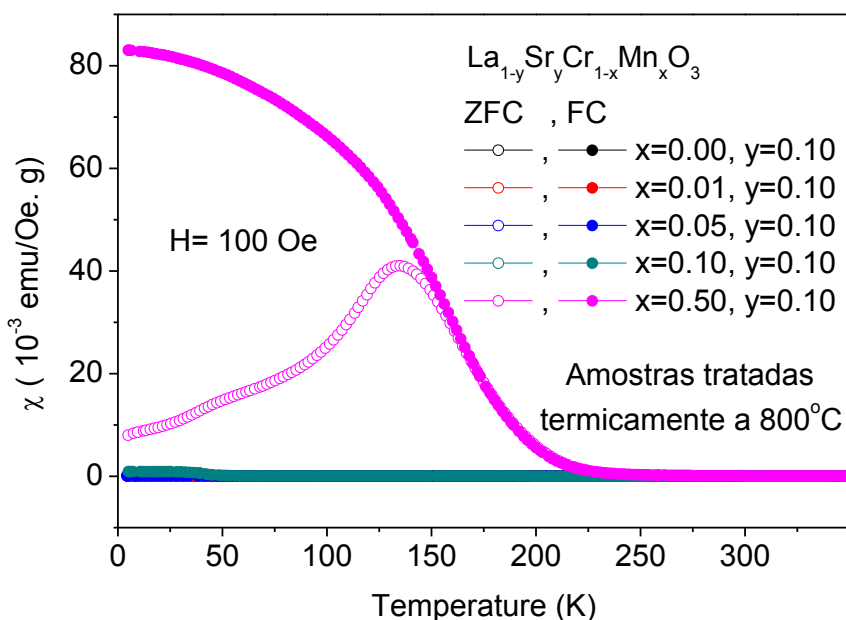
**Figura 50:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 50% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a 300°C.

Na Figura 51 observa-se que com o aumento do teor de Mn nas amostras com 10% de Sr tratadas termicamente a 500°C verificamos a transição ainda mais acentuada em 40 K. Vale ressaltar que as amostras com 50% de Mn a 500°C não apresenta anomalia alguma em todo intervalo de temperatura medido.



**Figura 51:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 50% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a 500°C.

Variando a concentração de Mn e com 10% de Sr nas amostras tratadas termicamente a 800°C como pode ser observado na Figura 52, ocorre uma transição em 150 K na amostra com 50% de Mn muito mais intensa que qualquer comportamento observado nas amostras dopadas com baixo teor de Mn ( $< 10\%$ ).



**Figura 52:** Curvas da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{LaCrO}_3$  puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 50% de Mn e 10% de Sr, tratado termicamente a 800°C.

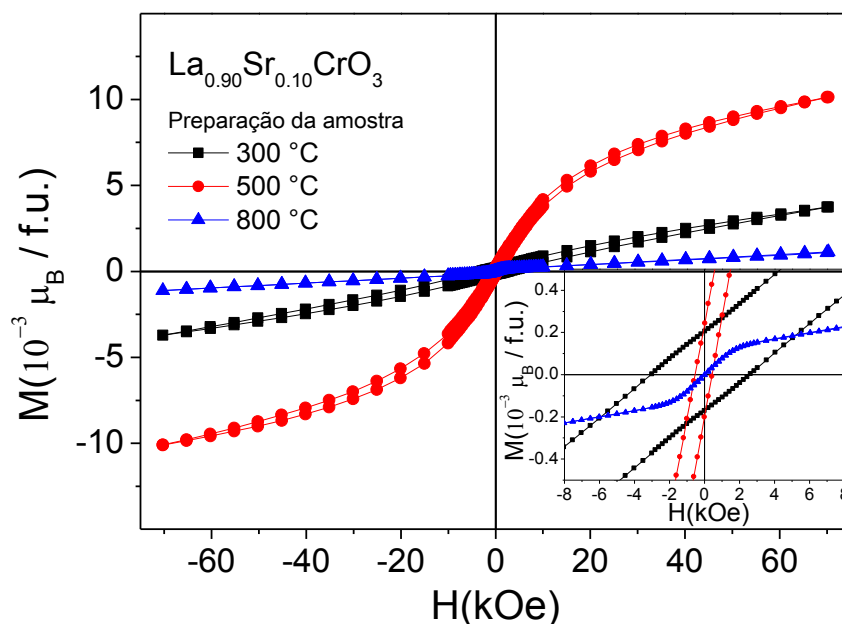
A tabela 2 mostra um resumo dos valores obtido pelo lei de Curie-Weiss na região paramagnética das amostras dopadas com Sr e Mn.

**Tabela 2:** Cálculo do momento efetivo e teórico e da temperatura de Weiss para os compotos tratados termicamente a 300°C, 500°C e 800°C com diferentes dopagens no sítio do Cr e do La.

Amostras	$\mu_{\text{Teo}} (\mu_B)$	300°C		500 °C		800 °C	
		$\mu_{\text{Cal}} (\mu_B)$	$\Theta_p (\text{K})$	$\mu_{\text{Cal}} (\mu_B)$	$\Theta_p (\text{K})$	$\mu_{\text{Cal}} (\mu_B)$	$\Theta_p (\text{K})$
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CrO}_3$	3,7815	0,8915	49,48	3,6299	-1190,10	4,1486	-1583,48
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	3,7934	3,0401	-811,70	3,3761	-855,99	6,0729	-2661,64
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	3,8406	4,5880	-1069,76	10,1494	-4128,69	16,3681	-5850,55
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$	3,8987	2,8824	-439,22	2,9279	-455,34	3,6926	-391,94
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$	4,3359	-	-	3,8297	-314,12	2,9855	225,33

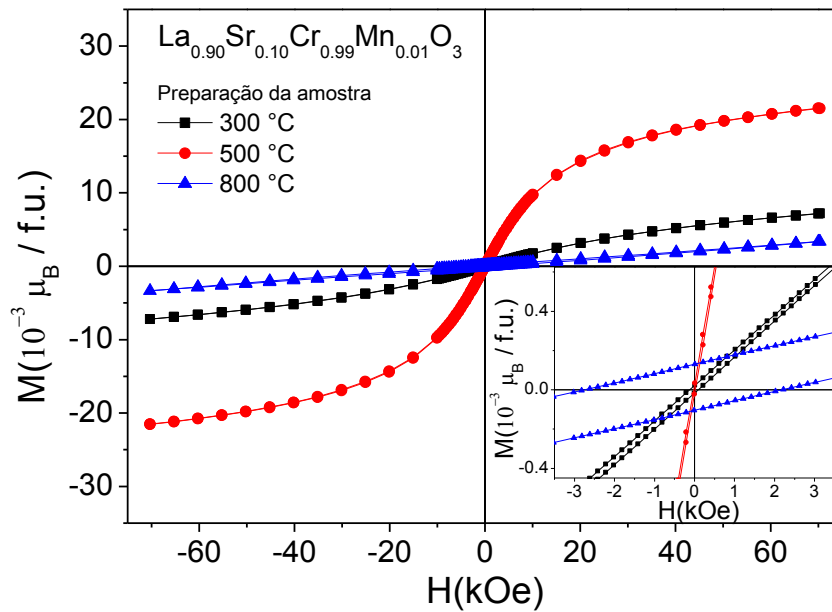
As medidas de magnetização como função do campo magnético foram realizadas para todos os materiais em 5 K com campo magnético externo aplicado variando de -70 KOe até 70 KOe. Para tais medidas utilizamos as amostras submetidas aos tratamentos térmicos de 300°C, 500°C e 800°C por uma hora.

Analisando a Figura 53 podemos verificar uma redução sistemática do campo coercitivo com o aumento da temperatura de tratamento térmico, no entanto a amostra tratada a 500°C é a que apresenta maior magnetização a 7 T.



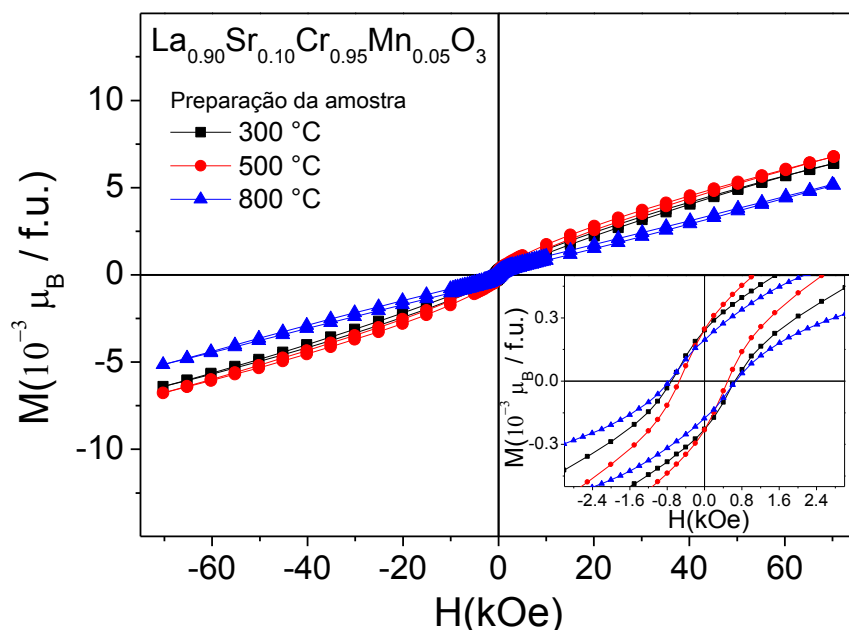
**Figura 53:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K com dopagem de 10% de Sr.

Da figura 54 podemos observar novamente que o maior campo coercitivo observado é para a amostra tratada termicamente a 800°C, no entanto a maior magnetização é obtida para a amostra tratada a 500°C e a 7 T.



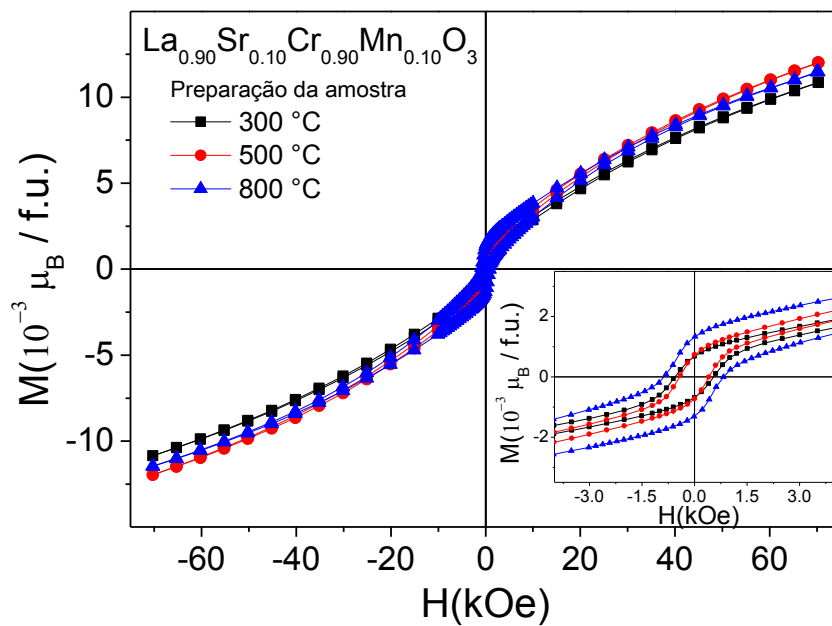
**Figura 54:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K com dopagem de 1% de Mn e 10% de Sr.

Na Figura 55 observamos o comportamento de todas as amostras tratadas com 5% de Mn e 10% de Sr apresentam comportamento muito parecido com uma leve diminuição no momento magnético a 7 T para a amostra tratada termicamente a 800 °C. A variação no campo coercitivo e na magnetização dessas amostras é muito pequena, se comparado as variações verificadas nas outras amostras estudadas.



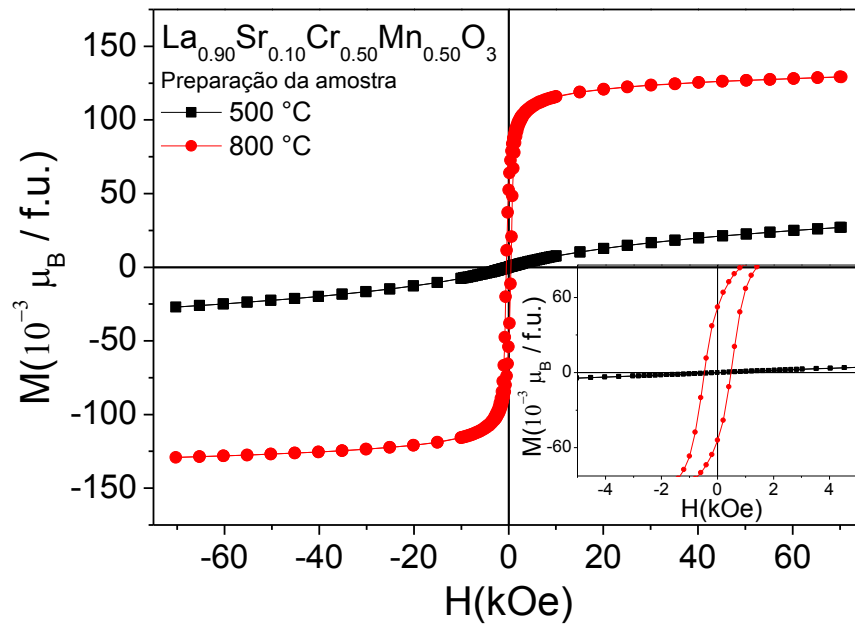
**Figura 55:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K com dopagem de 5% de Mn e 10% de Sr.

De acordo com a Figura 56 podemos observar a curva  $M \times H$  das amostras dopadas com 10% de Mn e 10% de Sr, Os comportamento destas amostras em todas as temperaturas também são muito similar com um pequeno acréscimo no valor do campo coercitivo e na magnetização remanente na amostra tratada termicamente a 800°C.



**Figura 56:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto  $\text{LaCrO}_3$  em 5K com dopagem de 10% de Mn e 10% de Sr.

Na Figura 57 mostramos as medidas MxT do composto  $\text{LaCrO}_3$  dopado com 10% de Sr e 50% de Mn. Verificamos que a amostra tratada termicamente com 800°C apresenta um alto valor de magnetização a 7 T, o maior observado neste estudo. De qualquer forma o valor da magnetização de saturação observado é muito menor que o esperado para um acoplamento ferromagnético entre Cr e Mn e ainda menor do que se considerarmos um acoplamento ferrimagnético entre Cr e Mn.



**Figura 57:** Curvas de magnetização em função do campo magnético para composto LaCrO<sub>3</sub> em 5K com dopagem de 50% de Mn e 10% de Sr.



## 5 CONCLUSÃO

Mostramos que o composto  $\text{LaCrO}_3$  puro e dopado com Sr e Mn pode ser produzido pelo método da combustão, desta forma descrevemos uma rota rápida e eficaz para obtenção do material utilizado baixas temperaturas. Todas as amostras aqui preparadas apresentam estrutura ortorrômbica com simetria  $\text{Pnma}$ . Nenhuma transição estrutural foi observada como consequência da dopagem ou tratamento térmico no intervalo de  $300^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ .

Todas as amostras com menos de 10% de Mn apresentam uma transição em 290 K decorrente da interação  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ . Verificamos uma mudança no ordenamento magnético nas amostras estudadas de AFM para FM. Um ordenamento AFM é observado na amostra pura e com baixo teor de Mn ( $< 10\%$  de Mn) independente da inclusão do Sr na estrutura. Um ordenamento tipo FM é observado apenas nas amostras com 50% de Mn, no entanto o valor da magnetização de saturação aumenta com a inclusão do Sr. A inclusão do Sr suprime parcialmente a transição verificada em 150 K e intensifica a transição em 40 K.

O aumento da temperatura de tratamento térmico induz uma melhor cristalização do material, suprime a anomalia mostrada nas curvas de magnetização abaixo de 10 K.

As medidas  $\text{MxH}$  revelam que as amostras dopadas com 50% de Mn apresentam uma elevada magnetização de saturação, com uma grande magnetização remanente e com um baixo campo coercitivo quando comparada com a amostra não dopada ou com pequena quantidade de Mn. O valor da magnetização de saturação nestas amostras é menor que o previsto teoricamente para a magnetização de saturação do composto com  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] Cullity, B.D.; Graham, C.D. **Introduction to Magnetic Materials: Wiley** , 2009.
- [2] Eerenstein, W. et al, **Multiferroic and magnetoelectric materials**. Nature 442, 759-765 (17 August 2006).
- [3] Ramesh, R. et al, **Multiferroics: progress and prospects in thin films**. Nature Materials 6, 21 - 29 (2007).
- [4] Spaldin, A. N. et al, **The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics**. Science 15 July 2005: Vol. 309 no. 5733 pp. 391-392 .
- [5] Scott, J. F. **Data storage: Multiferroic memories**. Nature Materials 6, 256 - 257 (2007).
- [6] Spaldin, N. A., Cheong, S-W., Ramesh, R.. Physics Today, 63, 38-43, 2010.
- [7] Barrozo P., Aguiar J. A., **Ferromagnetism in Mn half-doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite**. J. Appl. Phys. 113, 17E309 (2013).
- [8] Hur, N. et al, **Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields**. Nature 429, 392-395 (27 May 2004).
- [9] Sergienko, I. A. et al, **Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites**. PHYSICAL REVIEW B 73, 094434 2006
- [10] Martin, L. W. et al, **Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic**. Nature Materials 7, 478 - 482 (2008).
- [11] Ramesh, R. ,Materials science: **Emerging routes to multiferroics**. Nature 461, 1218-1219 (29 October 2009)
- [12] Ramesh, R. et al, **Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films**. Applied physics letters 64, 3045-3047 (1994).
- [13] Zhang, L. W. et al **The magnetotransport properties of LaMn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Manganites**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 219 (2000) 236-240.
- [14] G. H. Jonker and J. H. van Santen. **Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure**. Physica, 16: 337, (1950).

- [15] E. O. Wollan and W. C. Koehler. **Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskites-Type Compounds  $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$** . Phys. Rev., 100: 545, (1955).
- [16] Skumryev, V. et al, **Weak ferromagnetism in  $\text{LaMnO}_3$** . THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B 11, 401-406 (1999)."
- [17] Morales, L. et al **Structural and magnetotransport properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) Evidence of  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$  double-exchange interaction**. PHYSICAL REVIEW B 72, 132413 (2005).
- [18] Filho, P. L. C. et al, **Structural and Magnetic Properties of  $\text{Ln}_2\text{CoMnO}_6$  (Ln = Dy and La) Produced by Combustion Synthesis**. J. Supercond Nov Magn (2013) 26:2521–2524."
- [19] Oikawa, K. et al, **Structural Phase Transition of Orthorhombic  $\text{LaCrO}_3$  Studied by Neutron Powder Diffraction**. Journal of Solid State Chemistry. Volume 154, (2000), 524–529.
- [20] Korotin, M. A. et al, **Intermediate-spin state and properties of  $\text{LaCoO}_3$** . PHYSICAL REVIEW B. VOLUME 54,8 (1996).
- [21] V.M. Goldschmidt, Skriber Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I.Mat.-Nat. Kl. 8 (1926)
- [22] Hébert, S. et al **Induced ferromagnetism in  $\text{LaMnO}_3$  by Mn-site substitution: The major role of Mn mixed valency** PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 104420.
- [23] A. C. Junqueira. **Estudo de interações hiperfinas de óxidos Perovskitas do tipo  $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$  (MT = Metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)**. 2004. 113f.
- [24] **Tese (Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações)**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP. 2004.
- [25] Baettig, P. et al, **First principles study of the multiferroics  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ , and  $\text{BiCrO}_3$ : Structure, polarization, and magnetic ordering temperature**. PHYSICAL REVIEW B 72, 214105 2005.

- [26] Bora, T. and Ravi, S. **Negative magnetization and the tunable exchange bias field in  $\text{LaCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$** . Journal of Magnetism and Magnetic Materials 358-359 (2014) 208–211.
- [27] De, K. et al **The effect of Fe substitution on magnetic and transport properties of  $\text{LaMnO}_3$** . Journal of Magnetism and Magnetic Materials 288 (2005) 339–346.
- [28] [www.portaldapesquisa.com.br](http://www.portaldapesquisa.com.br). Acessado em abril de 2015.
- [29] Estemirova, S. et al **Crystal Structure and Magnetic Properties. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Vol. 20, No. 2, February 2007 ( C \_ 2006).
- [30] Taguchi, T. et al **Electrical properties of perovskite-type  $\text{La}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3+\delta}$**  Physica B 270 (1999) 325-331.
- [31] Tseggai, M. et al **Synthesis, nuclear structure, and magnetic properties of  $\text{LaCr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.1, 0.2$ , and  $0.3$ )**. Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 532–540."
- [32] Lee, K. W. et al **Orbital-ordering driven structural distortion in metallic  $\text{SrCrO}_3$** . PHYSICAL REVIEW B 80, 125133 (2009).
- [33] Palai et al., Phys. Rev. B 77, 014110 (2008).
- [34] II ESCOLA BRASILEIRA DE MAGNETISMO, 1999, Rio de Janeiro. NOVAK, Miguel. **Introdução ao Magnetismo**. Rio de Janeiro: CBPF, 1999.
- [35] Guimarães, A.P. ; **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [36] Callister, W. D., **Ciência e Engenharia De Materiais: Uma Introdução**, 5a ed. (LTC, Rio De Janeiro, 1991).
- [37] Hill, N. A., Annual Review of Materials Research 32, 1–37 (2002).
- [38] Anderson, P. W., Physical Review, vol. 79, no. 2, p. 350, 1950.

[39] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 572 p. ISBN 85-216-1505-1.

[40] Prokhnenko, O. et al **Enhanced Ferroelectric Polarization by Induced Dy Spin Order in Multiferroic DyMnO<sub>3</sub>** . PHYSICAL REVIEW LETTERS, PRL 98, 057206 (2007).

[41] <https://scholar.google.com.br>